

Auswertung digitaler potentiometrischer Titrationsen mittels Approximationsfunktionen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von
Peter Surmann
aus Vechta

Marburg/Lahn 1976

Auswertung digitaler potentiometrischer Titrationsen mittels Approximationsfunktionen

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

Peter Surmann

aus Vechta

Marburg/Lahn 1976



Vom Fachbereich Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn
als

Dissertation angenommen am: 22. Juni 1976

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juni 1976

Berichterstatter: Prof.Dr. S. Ebel

Mitberichterstatter: Prof.Dr. G. Stork

Die vorliegende Arbeit entstand an dem von Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Böhme und Herrn Prof. Dr. K. Hartke geleiteten Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn auf Anregung und unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Siegfried Ebel.

Für alle Hilfe und jegliche Unterstützung möchte ich mich an dieser Stelle sehr herzlich bedanken.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552327_0008

Inhaltsverzeichnis

Seite

1.	Einleitung	1
1.1.	Überblick	1
1.2.	Einführung in die spezielle Problematik	2
2.	Allgemein anwendbare Funktionen zur Beschreibung unbekannter funktionaler Zusammenhänge	6
2.1.	Fourier-Approximation	6
2.1.1.	Fourier-Reihe, Form und Anwendung	6
2.1.2.	Anwendung der Fourier-Reihe auf potentiometrische Titrationen	6
2.1.2.1.	Formel zur Berechnung der Koeffizienten der Fourier-Reihe	9
2.1.2.2.	Vereinfachung der Koeffizientenformel	11
2.1.2.3.	Wendepunktbestimmung der Fourier-Reihe	14
2.1.3.	Ergebnisse aus Rechnungen	19
2.1.3.1.	Rechnungen an praktischen Daten	19
2.1.3.2.	Rechnungen an theoretischen Daten	20
2.1.3.3.	Rechnungen mit variabler Koeffizientenanzahl	20
2.1.4.	Zusammenfassung der Ergebnisse	22
2.2.	Spline-Funktionen	25
2.2.1.	Kubische Spline-Funktionen	25
2.2.2.	Ergebnisse aus Rechnungen an theoretischen Daten	26
2.2.3.	Koordinatentransformation und Spline-Funktionen	27
2.2.4.	Ergebnisse aus Rechnungen an theoretischen Daten	29
3.	Modellfunktionen	30
3.1.	Die Arsh-Funktion	32
3.1.1.	Die Modellfunktion Arsh 0	35

	Seite
3.1.1.1. Lösungsweg	37
3.1.1.2. Startvektor aus Fourier-Approximation	42
3.1.1.3. Ergebnisse	43
3.1.1.4. Startvektor aus einem Polynom dritten Grades	46
3.1.1.5. Startvektor teils aus dem Funktionsansatz selbst	47
3.1.1.6. Gauß-Elimination	49
3.1.1.7. Startvektor überwiegend aus dem Funktions- ansatz selbst	51
3.1.1.8. Cholesky-Zerlegung	56
3.1.1.9. Ergebnisse	61
3.1.2. Überleitung	68
3.1.3. Die Modellfunktion Arsh 1	69
3.1.4. Die Modellfunktion Arsh 2	73
3.1.5. Die Modellfunktion Arsh 3	76
3.1.6. Die Modellfunktion Arsh 4	77
3.1.7. Die Modellfunktion Arsh 5	82
3.1.8. Variation der Auswahl der zur Arsh 0- Approximation verwendeten Titrationsdaten:	85
Arsh 0V	
3.1.9. Auswertung praktischer Titrationsdaten	90
3.2. Die Arctg-Funktion als Modellfunktion	91
3.3. Die Potenzfunktion mit gebrochenem Exponenten	96
3.3.1. Variierte Potenzfunktion mit gebrochenem Exponenten	98
4. Diskussion	101
5. Flußdiagramme	102
6. Abbildungen und Tabellen	109
Literaturverzeichnis	164

Zeichenerklärung

$\log(x)$: = Logarithmus von x zur Basis 10

$\ln(x)$: = Logarithmus von x zur Basis e ,
Logarithmus naturalis

$f'(x)$: = Differenzierte Funktion, $df(x)/dx$

$f''(x)$: = 2. Ableitung der Funktion $f(x)$, $d^2(x)/dx^2$

$\exp(x)$: = Exponentialfunktion, e^x

$\text{abs}(x)$: = Absolutbetrag von x

$\text{sign}(x)$: = Vorzeichen von x

$\text{SQRT}(x)$: = Quadratwurzel von x

$\sin(x)$: = Sinus von x

$\cos(x)$: = Cosinus von x

$\text{sh}(x)$: = Sinus hyperbolicus von x

$\text{ch}(x)$: = Cosinus hyperbolicus von x

$\text{th}(x)$: = Tangens hyperbolicus von x

$\text{arsh}(x)$: = Area sinus hyperbolicus von x

$\text{tg}(x)$: = Tangens von x

$\text{arctg}(x)$: = Arcus tangens von x

$\partial f(x,y)/\partial x$: = Partielles Differential der Funktion $f(x,y)$ nach
dem Parameter x

x_w oder x_w : = Wendepunktabzisse

Tr : = Transformation

XN : = Nullstelle, $f(\text{XN}) = 0$

$\left[\begin{array}{l} \\ \end{array} \right]$ Matrixklammern,
sind die Klammern nicht geschlossen, so ist die Matrix
zur offenen Seite hin sinngemäß fortgesetzt zu denken

POT : = Potential

C_0 : = Vorlagekonzentration

V_0 : = Vorlagevolumen

C_A : = Anfangskonzentration, $C_A = C_0 \cdot V_0/V_A$

V_A : = Anfangsvolumen der Vorlage nach eventueller Verdünnung

C_R : = Reagenzkonzentration

V_R : = Reagenzvolumen

V_E oder VE : = Äquivalenzvolumen

ΔV_R oder Dx : = Reagenzvolumeninkrement

K_S : = Aziditätskonstante

K_B : = Basizitätskonstante

K : = Aziditäts- oder Basizitätskonstante

pK : = $-\log(K)$

pH : = pH-Wert, $pH = -\log(a_{H_3O^+})$

K_W : = Ionenprodukt des Wassers

1. Einleitung

1.1. Überblick

Zur Auswertung digitaler potentiometrischer Titrations sind bisher zwei prinzipielle Verfahren bekannt:

- 1) Näherungsverfahren [1, 2, 3, 26-33, 36]; sie arbeiten mit maximal 6 Meßpunkten aus der Umgebung des Äquivalenzpunktes; deshalb wirken sich eventuelle Meßfehler im Ergebnis stark aus.
- 2) Mathematische Verfahren [4, 5, 6, 7, 34, 39]; sie arbeiten mit allen oder möglichst vielen Meßpunkten; Voraussetzung für ihre Anwendung ist, daß die Mathematik der Titration bekannt ist; bei Titrations im nichtwässrigen Milieu und in Lösungsmittelgemischen ist diese Bedingung nicht erfüllt.

Titrationen in nichtwässrigen Medien haben in letzter Zeit immer größere Bedeutung erlangt: Einerseits sind die technischen Probleme wie Lösungsmittelreinheit, statische Aufladung und geeignete Elektroden einigermaßen zufriedenstellend gelöst; andererseits läßt sich mit dieser Methode eine Vielzahl von Substanzen mit schwach basischem oder saurem Zentrum bestimmen. Nach Christiansen [7] eignen sich zur Auswertung digitaler Titrations mit Perchlorsäure in Eisessig weder die Näherungs- noch das Gran-Verfahren. Die von ihm entwickelte Multiparameterauswertung mit Hilfe der nichtlinearen Regressionsanalyse für Titrations in Eisessig führt trotz einiger Vereinfachungen in der mathematischen Beschreibung der Titration zu brauchbaren Ergebnissen. Es wäre denkbar, für jedes gebräuchliche Lösungsmittel und Lösungsmittelgemisch einen solchen Ansatz zu versuchen; das bedeutete sicherlich einen hohen Arbeitsaufwand und könnte besonders bei Lösungsmittelgemischen auf nur sehr schwer oder gar nicht zu lösende Probleme führen.

Deshalb ist es das Ziel dieser Arbeit, Auswerteverfahren für digitale potentiometrische Titrations zu entwickeln, die eine möglichst geringe Anfälligkeit gegenüber Meßfehlern zeigen und von der Mathematik der Titration unabhängig sind.

1.2. Einführung in die spezielle Problematik

Auswerteverfahren digitaler Titrationskurven, die weder die Mathematik der chemischen Reaktion voraussetzen, noch sich auf sehr wenige Meßpunkte beschränken sollen, müssen immer folgenden Weg gehen:

Die Meßdaten werden mit Hilfe eines geeigneten Funktionsansatzes möglichst gut beschrieben; der Äquivalenzpunkt wird aus den Funktionsparametern oder dem Funktionsverhalten bestimmt.

Bei potentiometrischen Titrationskurven bedeutet dies das Aufsuchen des Wendepunktes der Näherungsfunktion; dieser charakteristische Punkt ist zwar nicht identisch mit dem Äquivalenzpunkt, kommt ihm jedoch recht nahe [35]. Das soll am Beispiel der Titration starker Säuren mit starken Basen gezeigt werden:

Der funktionale Zusammenhang zwischen pH-Wert und zugesetztem Volumen, der sich aus dem Basisgleichungssatz ergibt [8], lautet

$$\text{pH} = -\log \left[\frac{C_0 V_0 - C_R V_R}{2 (V_A + V_R)} + \text{SQRT} \left(\left(\frac{C_0 V_0 - C_R V_R}{2 (V_A + V_R)} \right)^2 + K_W \right) \right] \quad (1)$$

Zweimaliges Differenzieren des pH nach dem Volumen und Nullsetzen der zweiten Ableitung ergibt die Bedingung für den Wendepunkt:

$$V_{R,W} = \left[4 C_R C_0 V_0 - C_R (C_0 V_0 + C_R V_A) - 16 K_W V_A \pm \text{SQRT} \left(C_R^2 (C_0 V_0 + C_R V_A)^2 - 32 K_W ((C_0 V_0 + C_R V_A)^2 + 2 V_A^2 (C_R^2 + 4 K_W)) \right) \right] / (4 (C_R^2 + 4 K_W)) \quad (2)$$

Da K_W sehr klein ist gegenüber $C_R^2 (10^{-14} \ll 10^{-2})$ und besonders gegenüber $(C_0 V_0 + C_R V_A)^2$, kann es unter der Wurzel und im Nenner vernachlässigt werden, und es ergibt sich ein $V_{R,W}'$, das nur unwesentlich größer ist als $V_{R,W}$.

$$V_{R,W}' = \frac{C_0 V_0}{C_R} - \frac{4 K_W V_A}{C_R^2} - \frac{(C_0 V_0 + C_R V_A)}{4 C_R} \cdot (1 \mp 1) \quad (3)$$

Unter Einbeziehung der Äquivalenzbedingung

$$V_E = C_0 V_0 / C_R \quad (4)$$

und Wählen der richtigen, d. h. der auf der positiven Volumenachse liegenden Lösung für $V_{R,W}$ ergibt sich

$$V_{R,W} = V_E - \frac{4 K_W V_A}{C_R^2} \quad (5)$$

Da K_W sehr klein ist gegen C_R , ist V_E tatsächlich ungefähr identisch mit $V_{R,W}$ und damit auch mit $V_{R,W}$!

Ob diese Überlegung auch für die Titration schwacher Säuren gilt, werden die Rechnungen im weiteren Verlauf der Arbeit zeigen.

Als eine Möglichkeit, eine Punktemenge durch eine Funktion zu beschreiben, bietet sich die Approximation mit Hilfe eines Polynoms an:

$$f(x) = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + \dots + a_i x^i + \dots + a_n x^n \quad (6)$$

Wie frühere Untersuchungen [9] gezeigt haben, eignen sich die Funktionen nicht zur Behandlung des zur Diskussion stehenden Problems. Das ist sehr leicht einzusehen, wenn man die Schaubilder der Polynome niedrigen Grades betrachtet und mit dem Verlauf einer potentiometrischen Titration vergleicht (siehe Abb. 1).

Polynome höheren Grades ($n > 10$) könnten von ihrem Verlauf her sicherlich geeignete Approximationsfunktionen darstellen, jedoch treten bei ihrer Anwendung neben dem sehr hohen Zeitaufwand zur Berechnung numerische Probleme auf (extrem schlecht konditionierte Matrix mit Elementen von $\sum_i x_i^{2n}$ bis n), die eine sinnvolle Lösung unwahrscheinlich werden lassen.

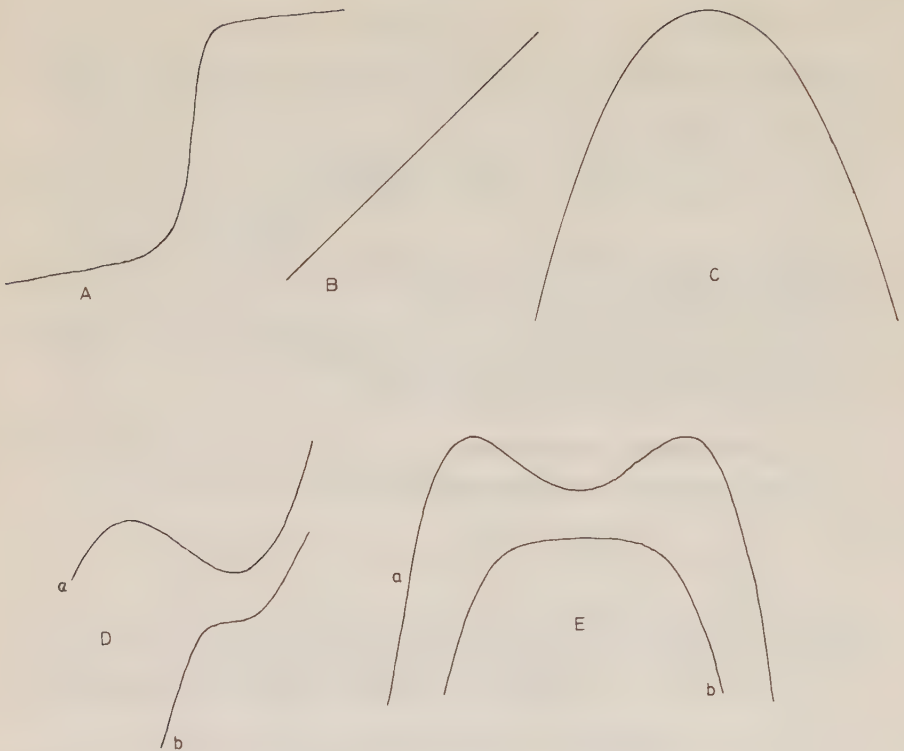


Abb. 1: Prinzipieller Verlauf einer potentiometrischen Titrationskurve und verschiedener Polynome.

- A: Potent. Titration
- B: Polynom 1. Grades
- C: Polynom 2. Grades
- D: " 3. Grades
- E: " 4. Grades

Die Fourier-Reihenentwicklung eignet sich zur Beschreibung jedes funktionalen Zusammenhangs, der periodisch abläuft; obwohl letzteres bei Titrationskurven nicht zutrifft, ist eine Anwendung dieses Verfahrens trotzdem möglich, da Titrationskurven nur in einem begrenzten Intervall definiert sind und somit einer

periodischen Ergänzung nichts entgegensteht. Da die Fourier-Reihenentwicklung mathematisch gut zu handhaben ist, stellt sie den ersten Approximationsversuch dieser Arbeit dar. Variationen und das Lösungsverfahren mit Hilfe von Tschebyscheff-Orthogonalpolynomen werden nicht behandelt - es sei verwiesen auf [9].

Kubische Spline-Funktionen können benutzt werden, um einen durch eine Punktmenge beschriebenen unbekannten funktionalen Zusammenhang stückweise zu beschreiben, und zwar in der Weise, daß erste und zweite Ableitung stetige Funktionen darstellen; für die Anwendung kubischer Spline bestehen keine Beschränkungen außer der Forderung nach der Stetigkeit der zu beschreibenden Funktion. So stellt die Approximation potentiometrischer Titrationskurven mit Hilfe der Spline-Funktionen einen weiteren Teil der vorliegenden Arbeit dar.

Im weiteren Verlauf wird versucht, mit speziellen Funktionsmodellen die Titrationskurve zu beschreiben; die Modelle sollen im prinzipiellen Verlauf dem einer potentiometrischen Titrationskurve ähneln. Sehr ausführlich ist die Anwendung der Areasinushyperbolicus-(Arsh-) Funktion behandelt, nur im Grundansatz die Arcustangens-(Arctg-) Funktion und eine spezielle Potenzfunktion.

2. Allgemein anwendbare Funktionen zur Beschreibung unbekannter funktionaler Zusammenhänge

2.1. Fourier-Approximation

2.1.1. Fourier-Reihe, Form und Anwendung

Die Fourier-Reihe besteht aus überlagerten trigonometrischen Funktionen mit variabler Amplitude und unterschiedlicher Frequenz; ihre mathematische Form ist

$$F(x) = \sum_{j=0}^n a(j) \cdot \cos(j \cdot x) + \sum_{j=0}^n b(j) \cdot \sin(j \cdot x) \quad ; \quad (7)$$

sie eignet sich sehr gut zur Approximation von Funktionen, die nur die Bedingung der Periodizität und des Fehlens von Vertikalasymptoten erfüllen müssen [40]. Sie findet insbesondere dann Verwendung, wenn kein mathematisches Modell zur Beschreibung des zu untersuchenden funktionalen Zusammenhangs gegeben ist oder die Fourier-Reihe das Modell darstellt. Als Anwendungsbeispiele seien genannt: die zeitabhängige Störungsrechnung in der theoretischen Chemie, die Röntgenstrukturanalyse und die Impuls-Kernresonanzspektroskopie [16-20,41].

2.1.2. Anwendung der Fourier-Reihe auf potentiometrische Titrationskurven

Eine potentiometrische Titrationskurve stellt keine periodische Funktion dar, läßt sich jedoch durch entsprechende Ergänzung leicht in eine solche überführen; je nach Ausführung erhält man eine zur Ordinate symmetrische oder schiefsymmetrische Funktion (siehe Abb. 2 und 3).

Bei der symmetrischen Ergänzung entspricht die Titrationskurve einer halben Periode, bei der schiefsymmetrischen einer viertel Periode der geschaffenen Funktion.

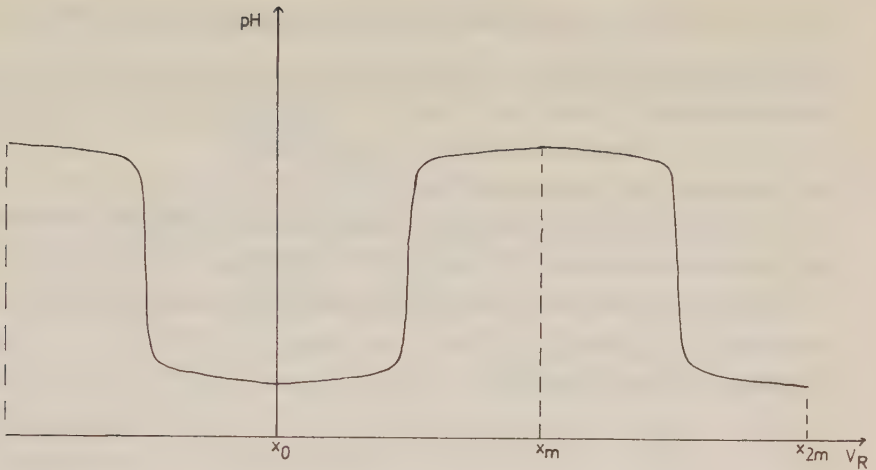


Abb. 2: Symmetrische Ergänzung einer Titrationskurve.

$[x_0, x_m]$ = Definitionsbereich der Titration, $x_{2m} - x_0 = 1$ Periode

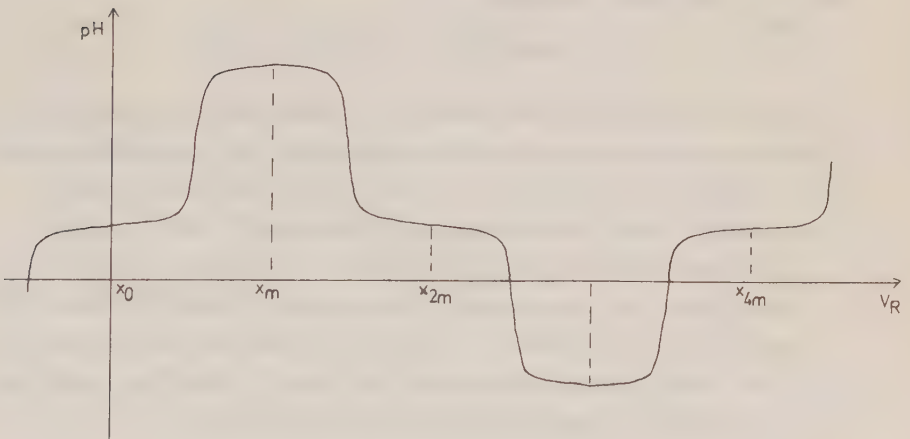


Abb. 3: Schiefsymmetrische Ergänzung einer Titrationskurve.

$[x_0, x_m]$ = Definitionsbereich der Titration, $x_{4m} - x_0 = 1$ Periode

Beide Funktionen lassen sich durch vereinfachte Fourier-Reihen beschreiben:

Jede cos-Funktion stellt eine zur Ordinate symmetrische, jede sin-Funktion eine schiefssymmetrische Funktion dar. Durch Mischen von sin- und cos-Funktionen entsteht immer eine zur Ordinate unsymmetrische Funktion.

Die Forderung an die Fourier-Reihe lautet aber im ersten Fall (sym.), es solle sich um eine zur Ordinate symmetrische Funktion handeln; daraus folgt, sie darf keine sin-Glieder enthalten. Im zweiten Fall soll es sich um eine zur Ordinate schiefssymmetrische Funktion handeln; daraus folgt, sie darf keine cos-Glieder enthalten.

Somit lauten die Funktionsansätze

$$1) \quad f(x) = \sum_j a(j) \cdot \cos(j \cdot x) \quad (8)$$

$$2) \quad f(x) = \sum_j b(j) \cdot \sin(j \cdot x) \quad , \quad (9)$$

wobei zu beachten ist, daß bei 2) $f(0) = 0$ ist; deshalb ist vor der Approximation eine Koordinatentransformation nötig, in der Weise, daß von jedem Ordinatenwert der erste Ordinatenwert subtrahiert wird:

$$\text{pH}_1(\text{transformiert}) = \text{pH}_1 - \text{pH}_0 \quad (10)$$

Die aus einer Titration erhaltenen Wertepaare - im folgenden mit $y_1(\text{pH})$ und $x_1(\text{VR})$ bezeichnet - werden durch eine schiefssymmetrische Fourier-Reihe (sym-metr. siehe [9]) nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadratsumme approximiert [14, 25]. Da sich das Ergebnis wesentlich vereinfacht, wenn äquidistante x_1 angenommen werden und dies bei Titrationen im allgemeinen der Fall ist, sei es vorausgesetzt. Die Approximation muß sich über eine Periode erstrecken, um die gesamte Funktion beschreiben zu können. (Die y-Werte des zweiten, dritten und vierten Viertels der Periode sind zwar nicht bekannt, können aber - wenn nötig - aus den vorhandenen aus Symmetriegründen bestimmt werden.)

2.1.2.1. Formel zur Berechnung der Fourier-Koeffizienten

Eine Periode habe die Länge 2π ; diese Strecke sei unterteilt in $4m$ gleiche Teilstrecken. Deren Betrag ist dann

$$h = 2\pi / 4m \quad ; \quad (11)$$

der j -te x -Wert ergibt sich zu

$$x_j = h \cdot j = 2\pi j / 4m \quad ; \quad (12)$$

aus den $4m$ -Wertepaaren können maximal $4m$ Koeffizienten bestimmt werden, je $2m$ für die $\sin$ - und $\cos$ -Glieder. Die Anzahl L der jeweiligen Koeffizienten sei variabel, aber kleiner oder gleich $2m$, um möglichst große Allgemeinheit der Lösung zu erlangen.

Funktionsansatz und Fehlerquadratsumme lauten

$$f(x) = \sum_{j=1}^L b(j) \cdot \sin(j \cdot x) \quad (13)$$

$$S = \sum_{k=0}^{4m-1} \left[y_k - \sum_{j=1}^L b(j) \cdot \sin(j \cdot x_k) \right]^2 \quad (14)$$

(die Summation erfolgt nur bis $4m-1$, da y_{4m} schon zur nächsten Periode gehört !)

Die Minimisierung der Fehlerquadratsumme erfolgt durch Bildung ihrer partiellen Ableitungen nach den Unbekannten $b(j)$ und Nullsetzen der erhaltenen Gleichungen.

$$\frac{\partial S}{\partial b(i)} = \sum_{k=0}^{4m-1} \left[y_k - \sum_{j=1}^L b(j) \cdot \sin(j \cdot x_k) \right] \cdot (-2 \cdot \sin(i \cdot x_k)) = 0 \quad (15)$$

für $i = 1, 2, 3, \dots, L$

Durch Umformen erhält man daraus

$$\sum_{j=1}^L b(j) \cdot \sum_{k=0}^{4m-1} \sin(j \cdot x_k) \cdot \sin(i \cdot x_k) = \sum_{k=0}^{4m-1} y_k \cdot \sin(i \cdot x_k) \quad (16)$$

für $i = 1, 2, 3, \dots, L$

Die Summe $\sum_{k=0}^{4m-1} \sin(j \cdot x_k) \cdot \sin(i \cdot x_k)$ hat für $i \neq j$ den Wert 0 !

Der Beweis gestaltet sich mit Hilfe des Additionstheorems und der Eulerschen Identität sehr einfach:

$$\sum_{k=0}^{4m-1} \sin(j \cdot x_k) \cdot \sin(i \cdot x_k) = 1/2 \cdot \left[\sum_{k=0}^{4m-1} \cos((i-j) \cdot x_k) - \sum_{k=0}^{4m-1} \cos((i+j) \cdot x_k) \right]; \quad (17)$$

durch Einführen von $z = i \pm j = \text{ganze Zahl} \neq 0$ können die beiden Teilsummen gemeinsam untersucht werden:

$$\sum_{k=0}^{4m-1} \cos(z \cdot x_k) = \sum_{k=0}^{4m-1} \cos(2\pi z k / 4m) \quad (\text{s. Gl.12}) \quad (18)$$

Durch die Eulersche Beziehung ist die cos-Funktion mit einer Exponentialfunktion folgendermaßen verbunden:

$$\exp(i\pi z k / 2m) = \cos(\pi z k / 2m) + i \cdot \sin(\pi z k / 2m), \quad (19)$$

($i = \sqrt{-1}$, auch im weiteren Verlauf dieses Beweises).

Die Summation über die Exponentialfunktion führt zu

$$\sum_{k=0}^{4m-1} \exp(i\pi z k / 2m) = 1 + q + q^2 + q^3 + \dots + q^{4m-1} \quad (20)$$

mit $q = \exp(i\pi z / 2m)$.

Umformen ergibt

$$\sum_{k=0}^{4m-1} \exp(i\pi z k / 2m) = (1 - q^{4m}) / (1 - q); \quad (21)$$

$$\text{da } q^{4m} = \exp(4i\pi z m / 2m) = \exp(2i\pi z) = \cos(2\pi z) + i \cdot \sin(2\pi z) = 1 + i \cdot 0 = 1 \quad (22)$$

und $q \neq 1$, da $z \neq 0$ und kleiner als $4m$ ist, hat die Summe den Wert 0!

Damit ist

$$\sum_{k=0}^{4m-1} \exp(i\pi z k / 2m) = \sum_{k=0}^{4m-1} \cos(\pi z k / 2m) + i \cdot \sum_{k=0}^{4m-1} \sin(\pi z k / 2m) = 0 \quad (23)$$

$$\sum_{k=0}^{4m-1} \cos(\pi z k / 2m) = 0! \quad (24)$$

Der Wert der Gesamtsumme ist dann auch 0:

$$\begin{aligned} \sum_{k=0}^{4m-1} \sin(jx_k) \sin(lx_k) &= 1/2 \left[\sum_{k=0}^{4m-1} \cos((j-l)x_k) - \right. \\ &\left. \sum_{k=0}^{4m-1} \cos((j+l)x_k) \right] = 1/2 [0 + 0] = 0. \quad \text{q.e.d.} \end{aligned} \quad (25)$$

Für $i = j$ hat die Summe den Wert $2m$, wie durch Einsetzen leicht zu sehen ist:

$$\sum_{k=0}^{4m-1} \cos(0 \cdot x_k) = 4m \quad (26)$$

$$\sum_{k=0}^{4m-1} \sin(jx_k) \sin(ix_k) = 1/2 \cdot [4m - 0] = 2m \quad (27)$$

Die Formel für die Koeffizienten hat sich jetzt vereinfacht zu

$$b(i) = (1/2m) \cdot \sum_{k=0}^{4m-1} y_k \cdot \sin(i \cdot x_k) \quad (28)$$

für $i = 1, 2, 3, \dots, L$

2.1.2.2. Vereinfachung der Koeffizientenformel

Dieser Ausdruck ist unter Berücksichtigung der Symmetrieeigenschaften noch erheblich zu vereinfachen:

Zu $x = \pi$ sind die y_k und die $\sin(ix_k)$ -Funktion schiefssymmetrisch; deshalb ist das Produkt aus y_k und $\sin(ix_k)$ bei gleichen Abständen zu $x = \pi$ identisch (s. Abb.4). Da $\sin(i\pi) = 0$ ist, kann man vereinfachend schreiben:

$$\sum_{k=0}^{4m-1} y_k \cdot \sin(i \cdot x_k) = 2 \cdot \sum_{k=0}^{2m-1} y_k \cdot \sin(i \cdot x_k). \quad (29)$$

Zu $x = \pi/2$ sind die y_k symmetrisch, die $\sin(i \cdot x_k)$ für ungerade i ebenfalls für gerade i jedoch schiefssymmetrisch (s. Abb.4). Die Produkte aus y_k und $\sin(i \cdot x_k)$ haben für gleiche Abstände von $\pi/2$ einen identischen Betrag, für gerade i ein unterschiedliches Vorzeichen, so daß sie sich aufheben; für ungerade i sind die Vorzeichen gleich, so daß jedes Produkt - bis auf die bei $x = \pi/2$ und $x = 0$ - auf jeder Seite von $x = \pi/2$ zweimal existiert; daraus folgt die weitere

Vereinfachung

$$\sum_{k=0}^{4m-1} y_k \cdot \sin(i \cdot x_k) = 2 \cdot [y_m \cdot \sin(i \cdot x_m) + 2 \cdot \sum_{k=1}^{m-1} y_k \cdot \sin(i \cdot x_k)] \quad (30)$$

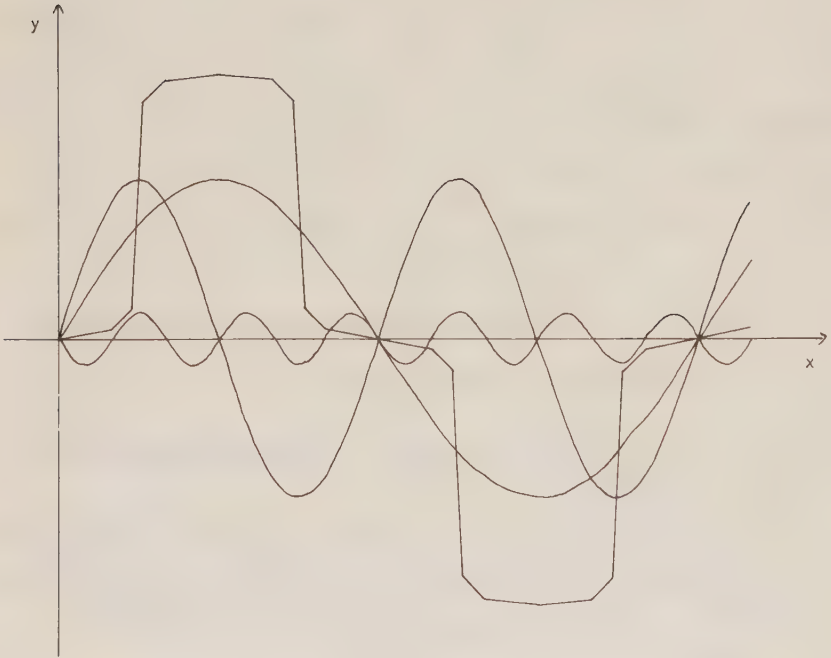


Abb.4: Periode einer ergänzten Titrationskurve (schematisch);
 $\sin(x)$, $\sin(2x)$ und $\sin(6x)$ Funktionen.

Der mathematische Beweis der durchgeführten anschaulichen Vereinfachung soll hier zur Ergänzung in geschlossener Form erfolgen.

$$y_{2m+k} = -y_{2m-k}$$

$$\begin{aligned} \sin(i \cdot x_{2m \pm k}) &= \sin(i \cdot (2m \pm k) \cdot 2\pi/4m) \\ &= \sin(i\pi \pm i\pi k/2m) = \mp (i \text{ ungerade}) \pm (i \text{ gerade}) \sin(i\pi k/2m) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \sin(i \cdot x_{2m+k}) = -\sin(i \cdot x_{2m-k})$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \sum_{k=0}^{4m-1} y_k \cdot \sin(i \cdot x_k) &= y_0 \cdot \sin(0 \cdot i) + 2 \cdot \sum_{k=1}^{2m-1} y_k \cdot \sin(i \cdot x_k) \\ &+ y_{2m} \cdot \sin(i \cdot 0) = 2 \cdot \sum_{k=1}^{2m-1} y_k \cdot \sin(i \cdot x_k) \end{aligned}$$

$$y_{m+k} = y_{m-k}$$

$$i \text{ gerade} \Rightarrow 2j=i, \quad j=1,2,3,\dots$$

$$\begin{aligned} \sin(i \cdot x_{m \pm k}) &= \sin(2 \cdot j \cdot (m \pm k) \cdot 2\pi/4m) \\ &= \sin(j\pi \pm jk\pi/m) \Rightarrow (\text{s.o.}) \end{aligned}$$

$$\sin(i \cdot x_{m+k}) = -\sin(i \cdot x_{m-k}) \Rightarrow$$

$$\sum_{k=1}^{2m-1} y_k \cdot \sin(i \cdot x_k) = 0 + y_m \cdot \sin(2jx_m) = 0$$

i ungerade

$$\begin{aligned} \sin(i \cdot x_{m \pm k}) &= \sin(i \cdot (m \pm k) \cdot 2\pi/4m) \\ &= \sin(i\pi/2 \pm ik\pi/2m) = \cos(ik\pi/2m), \quad i=1, 5, 9, 13, \dots \\ &= -\cos(ik\pi/2m), \quad i=3, 7, 11, 15, \dots \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \sin(i \cdot x_{m+k}) = \sin(i \cdot x_{m-k}) \Rightarrow$$

$$\sum_{k=0}^{2m-1} y_k \cdot \sin(i \cdot x_k) = y_m \cdot \sin(i \cdot x_m) + 2 \cdot \sum_{k=1}^{m-1} y_k \cdot \sin(i \cdot x_k)$$

$$\Rightarrow \sum_{k=0}^{4m-1} y_k \cdot \sin(i \cdot x_k) = 2 \cdot [y_m \cdot \sin(i \cdot x_m) + 2 \sum_{k=1}^{m-1} y_k \cdot \sin(i \cdot x_k)]$$

Der endgültige Ausdruck für die Koeffizienten lautet:

$$b(i) = 1/m \cdot [y_m \cdot \sin(i \cdot x_m) + 2 \cdot \sum_{k=1}^{m-1} y_k \cdot \sin(i \cdot x_k)] \quad (31)$$

$$i = 1, 3, 5, 7, \dots, L$$

Die Laufgrenze L war zu Beginn als variabel angesetzt worden; da sie im Ausdruck für die Koeffizienten nicht auftaucht, ist somit gezeigt, daß die Koeffizienten voneinander unabhängig sind, d.h. sich durch Weglassen oder Hinzunehmen weiterer Koeffizienten nicht ändern.

2.1.2.3. Wendepunktbestimmung der Fourier-Reihe

Den Wendepunkt der Fourier-Reihe bestimmt man durch Nullsetzen der zweiten Ableitung; das Differenzieren gestaltet sich sehr einfach, da man unter dem Summenzeichen gliedweise ableiten darf:

$$f(x) = \sum_{i=1,3,\dots}^L b(i) \cdot \sin(i \cdot x) \quad (32)$$

$$f'(x) = \sum_{i=1,3,\dots}^L i \cdot b(i) \cdot \cos(i \cdot x) \quad (33)$$

$$f''(x) = - \sum_{i=1,3,\dots}^L i \cdot i \cdot b(i) \cdot \sin(i \cdot x) \quad (34)$$

Nullsetzen der 2. Ableitung führt zu einem nichtlinearen Problem, das man iterativ lösen kann; es bieten sich das Verfahren nach Newton-Raphson und die Intervallschachtelung an. Die Iterationsformel nach Newton-Raphson [42] zur Nullstellenbestimmung einer Funktion $g(x)$ lautet:

$$XN_{i+1} = XN_i - g(XN_i) / g'(XN_i) ; \quad (35)$$

anschaulich bedeutet das: Der verbesserte Nullstellenwert (XN_{i+1}) ergibt sich als Schnittpunkt der Tangente der Funktion an der vorherigen Nullstelle (XN_i) mit der x -Achse (s. Abb. 5). Dadurch ist die Anfälligkeit gegenüber einem schlecht gewählten Anfangswert augenscheinlich; denn wird $g'(XN_i)$ zu klein ($g'(XN_i) \leq f(XN_i) / (2(XN_i - XN_{i-1}))$), so ist der "verbesserte" Wert weiter von der

Nullstelle entfernt als der vorherige (s. Abb.6), die Iteration divergiert; mit einem gut gewählten Startwert wird dagegen sehr schnell Konvergenz erreicht.

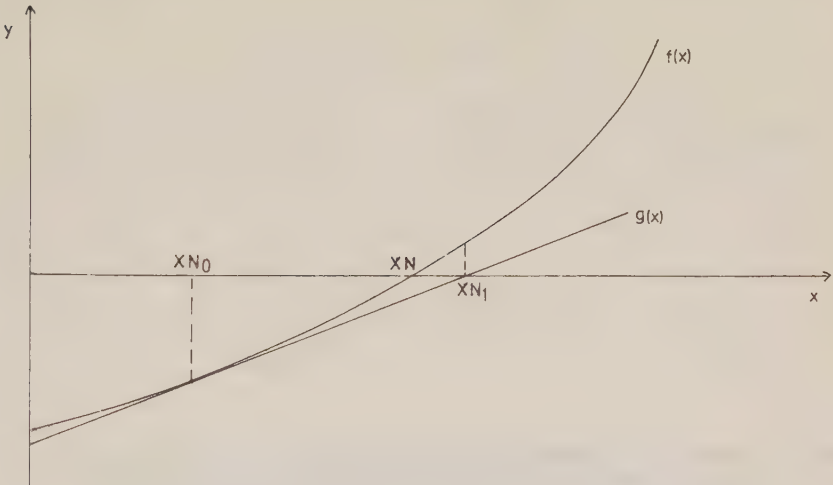


Abb.5: Nullstellenbestimmung nach Newton-Raphson;

$f(x)$ = Funktion, deren Nullstelle gesucht wird, $g(x)$ = Tangente an $f(x)$ in XN_0 ; $g'(x) = f'(XN_0)$, XN = Nullstelle, XN_i = i-te Näherung der Nullstelle.

Die Nullstellenbestimmung mit Hilfe der Intervallschachtelung [42] führt man folgendermaßen durch: Nach Bestimmung des Funktionswertes $g(XN_0)$ zum Startwert sucht man zwei Abszissenwerte im Abstand $\pm d$ von XN_0 und bestimmt die dazugehörigen Funktionswerte; die Abszissenwerte der beiden benachbarten Ordinatenwerte mit unterschiedlichem Vorzeichen seien bezeichnet mit $X1$ und $X2$; zwischen diesen beiden an der Stelle $X3 = (X1 + X2) / 2$ bestimmt man wieder den Funktionswert, sucht aus den drei Funktionswerten an den Stellen $X1$, $X2$ und $X3$ die beiden benachbarten mit unterschiedlichem Vorzeichen heraus und legt deren Abszissen als $X1$ und $X2$ fest; diese Schachtelung erfolgt so lange, bis ausreichende Genauigkeit erreicht ist (s. Abb.7).

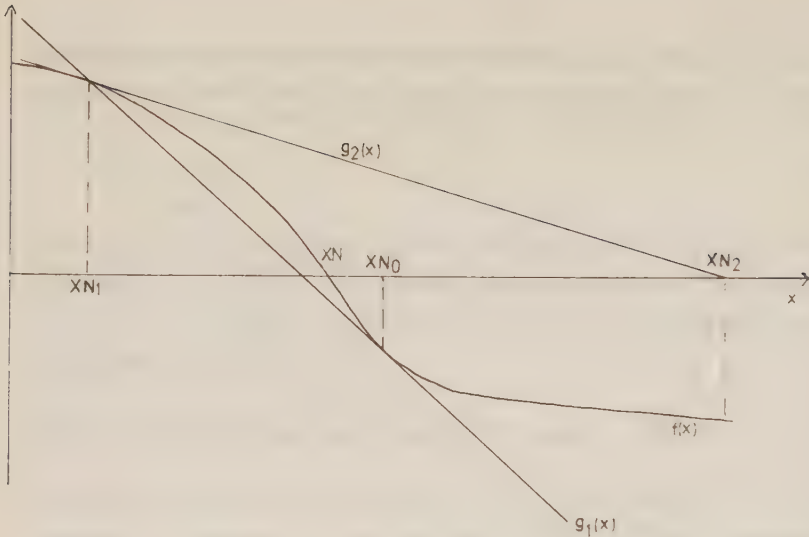


Abb. 6: Nullstellenbestimmung nach Newton-Raphson;

$f(x)$ = Funktion, deren Nullstelle gesucht wird, $g_1(x)$ = Tangente an $f(x)$ in XN_0 : $g_1'(x) = f'(XN_0)$, $g_2(x)$ = Tangente an $f(x)$ in XN_1 : $g_2'(x) = f'(XN_1)$, XN = Nullstelle, XN_i = i -te Näherung.

Die Intervallschachtelung führt auch bei einem schlecht gewählten Startwert zuverlässig zum Ergebnis, wenn d nicht zu groß gewählt ist, da dann eventuell mehr als nur eine Nullstelle im betrachteten Intervall liegen kann.

Auf Grund der geringen Anfälligkeit gegenüber der Genauigkeit des Startwertes ist die Intervallschachtelung dem Newton-Raphson Verfahren im betrachteten Fall überlegen, obwohl sie bis zur Konvergenz mehr Iterationsschritte benötigt.

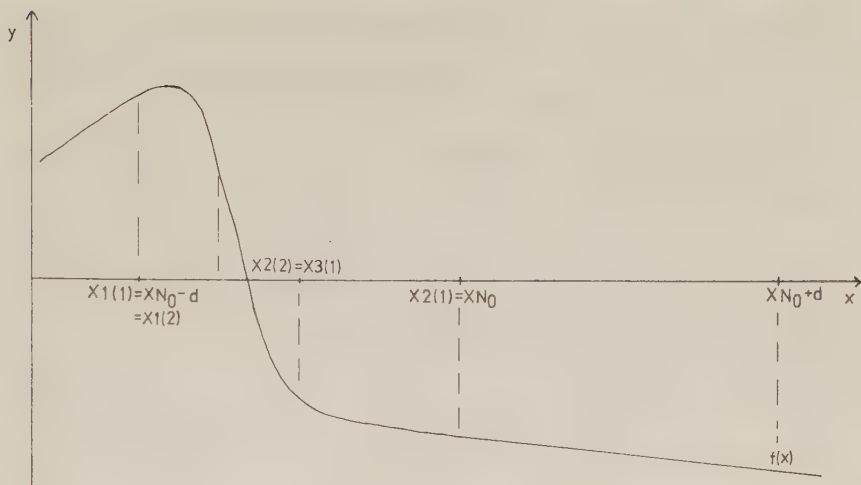


Abb. 7: Nullstellenbestimmung durch Intervallschachtelung;
 $f(x)$ = Funktion, deren Nullstelle gesucht wird, XN_0 = Startwert der Iteration, d = halbes Anfangsintervall, $X1(i)$ = untere Grenze des Intervalls im i -ten Schritt, $X2(i)$ = obere Grenze des Intervalls im i -ten Schritt, $X3(i)$ = Mittelwert aus oberer u. unterer Intervallgrenze.

Bei der Wahl des Startwertes und der Angabe des Endergebnisses ist zu beachten, daß die Fourier-Reihe die Titrationskurve in einem doppelt transformierten Koordinatensystem approximiert: Die y_i sind so transformiert, daß $y_0 = 0$ ist, die x_i so, daß die Titrationskurve sich über den Abszissenbereich von $\pi/2$ erstreckt; die erste Transformation hat keinen Einfluß auf die Abszissenwerte, deshalb muß man sie nicht berücksichtigen.

Ist ΔVR das Volumeninkrement der Titration, so ist $VR_i = i \cdot \Delta VR$ der Abszissenwert nach dem i -ten Schritt; x_i ist definitionsgemäß $x_i = i \cdot \pi / (2 \cdot m)$; daraus ergeben sich die Transformationsgleichungen

$$VR_i = 2 m \Delta VR / \pi \cdot x_i \quad (36)$$

$$x_i = \pi / 2 m \Delta VR \cdot VR_i \quad (37)$$

Als Startwert nimmt man den Wendepunkt eines Polynoms dritten Grades; dessen Koeffizienten bestimmt man so, daß das Polynom durch die vier dem größten Differenzquotienten der Titrationskurve benachbarten Punkte geht:

$$J2 = i \quad \text{für} \quad \text{MAX}_i (y(i) - y(i-1)) \quad . \quad (38)$$

Der Polynomansatz lautet

$$g(x) = ax^3 + bx^2 + cx + d \quad . \quad (39)$$

Mit Hilfe einer einfachen Koordinatentransformation $XT(i) = i - J2$ erhält man durch Einsetzen ein so triviales Gleichungssystem

$$y(J2) = d \quad (40)$$

$$y(J2 - 2) = -8a + 4b - 2c + d \quad (41)$$

$$y(J2 - 1) = -a + b - c + d \quad (42)$$

$$y(J2 + 1) = a + b + c + d \quad , \quad (43)$$

daß die Lösung von Hand der einzig angemessene Weg ist:

$$2b = y(J2 + 1) + y(J2 - 1) - 2 \cdot y(J2) \quad (44)$$

$$6a = y(J2 + 1) - y(J2 - 2) - 3 \cdot [y(J2) - y(J2 - 1)] \quad (45)$$

Den Wendepunkt erhält man im transformierten System durch Nullsetzen der zweiten Ableitung

$$g''(x) = 6ax + 2b \quad (46)$$

$$xw = -2b/6a \quad ; \quad (47)$$

im System der Fourier-Reihe lautet der Wendepunkt dann

$$xw(\text{Fourier}) = (xw(\text{Polynom}) + J2) \cdot \pi/2m \quad . \quad (48)$$

Nach erfolgreicher Iteration erhält man aus dem Wendepunkt durch Transformation in das Titrationssystem den Äquivalenzpunkt

$$VE = (2m \Delta VR / \pi) \cdot xw \quad . \quad (49)$$

2.1.3. Ergebnisse aus Rechnungen

2.1.3.1. Rechnungen an praktischen Daten

Es wurden Datensätze potentiometrischer Titrationen aus [5] über Fourier-Reihenentwicklung ausgewertet; mit der maximal möglichen Koeffizientenzahl ($m-1$) wurde der Wendepunkt berechnet.

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse im Vergleich zu den aus dem GRAN-Verfahren erhaltenen Äquivalenzpunkten.

Substanz	VE-GRAN	VE-FOURIER	VE-GRAN-LIN
Mandelsäure I	4.821	4.888	4.832
Mandelsäure II	4.831	4.888	4.835
Essigsäure I	4.809	4.826	4.796
Essigsäure II	4.822	4.865	4.808
Hydroxylamin-HCl I	4.822	4.869	4.818
Hydroxylamin-HCl II	4.827	4.852	4.813
p-Nitrophenol I	4.836	4.871	4.838
p-Nitrophenol II	4.832	4.871	4.837
p-Chlorphenol I	4.762	4.696	—
p-Chlorphenol II	4.764	4.721	—
NH ₄ Cl I	4.892	4.887	4.877
NH ₄ Cl II	4.890	4.937	4.904

Tabelle 1: Auswertung von Daten aus [5];
VE-GRAN aus [5], VE-GRAN-LIN aus [10].

Da die Ergebnisse sehr stark voneinander abweichen, sollte der Fehler des Wendepunktes der Fourier-Reihe systematisch untersucht werden.

2.1.3.2. Rechnungen an theoretischen Daten

Es wurde ein Unterprogramm benutzt [11, 12], das die Werte einer theoretischen potentiometrischen Säure - Base Titration liefert. Die Lage des Äquivalenzpunktes bezüglich der beiden benachbarten Stützstellen wurde variiert und zwar in Intervallen von $1/20$ Volumeninkrement.

Es zeigt sich, daß die Güte des Ergebnisses abhängt von der Lage des Äquivalenzpunktes zu den benachbarten Stützstellen, vom pK -Wert, d.h. von der Steilheit der Kurve, und vom Volumeninkrement (s. Tab. 2-12 im Anhang); je nach Lage des Äquivalenzpunktes und pK -Wertes oszilliert die Näherungsfunktion (s. Abb. 8-11 im Anhang). Zur Fehlerdiskussion sei verwiesen auf [9, 13, 14]. Aus der Abhängigkeit des Fehlers vom Volumeninkrement bei $pKs = 3$ folgt, daß eine zufriedenstellende Genauigkeit erst bei einem Volumeninkrement von 0.01 ml erreicht wird (s. Abb. 12).

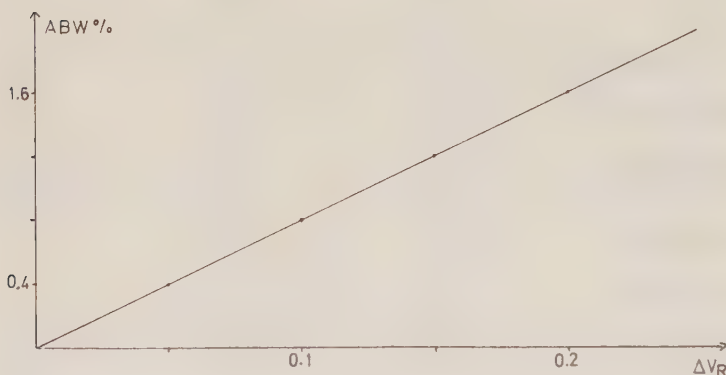


Abb. 12: Prozentuale Abweichung des Wendepunktes vom Äquivalenzpunkt (ABW %) in Abhängigkeit vom Volumeninkrement (ΔV_R).

2.1.3.3. Rechnungen mit variabler Koeffizientenanzahl

Die bisher behandelten Fourier-Reihen stellen keine Ausgleichsfunktionen dar, da immer mit der vollen Koeffizientenanzahl gerechnet wurde, d.h. die Näherungsfunktion geht durch alle Datenpunkte.

Deshalb sind Untersuchungen zu Fourier-Reihen mit variabler Koeffizientenanzahl durchgeführt worden. Das erste Beispiel, ein Datensatz aus [5], zeigt überraschenderweise, daß der Wendepunkt mit abnehmender Koeffizientenanzahl dem nach dem GRAN-Verfahren erwarteten Wert zustrebt (s. Tab.13, Anhang; Abb.13); die Form der Approximationsfunktionen mit niedriger Koeffizientenanzahl ist aus den Abbildungen 14 - 21 (Anhang) zu ersehen.

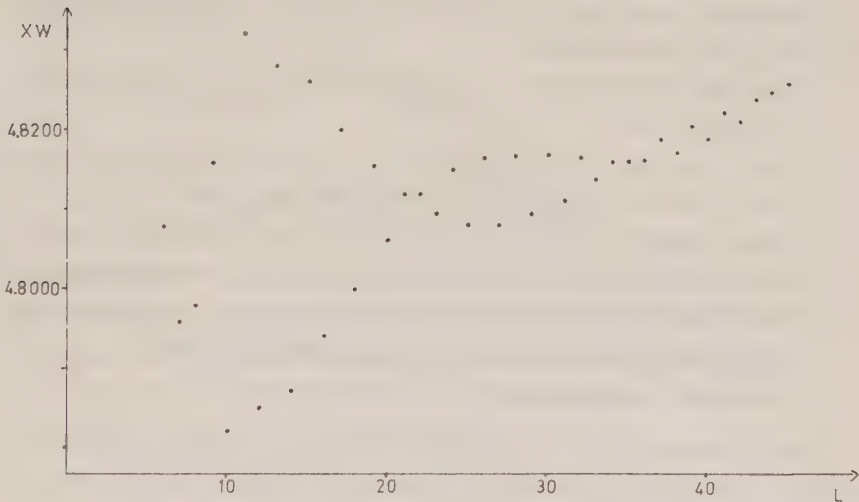


Abb.13: Wendepunkt aus Fourier-Reihe in Abhängigkeit von der Koeffizientenanzahl.

Datensatz: Essigsäure I; VE nach GRAN: 4.809 .

Ausführliche Untersuchungen an theoretischen Daten zeigen jedoch, daß obiges Ergebnis rein zufällig ist. Wie aus den Tabellen 14 - 21 zu ersehen ist, läßt sich weder ein Auswahlkriterium für eine bestimmte Koeffizientenanzahl finden, noch führen Ausgleichsrechnungen wie Mittelwertbildung oder Geradenextrapolation zu einem vernünftigen Ergebnis.

2.1.4. Zusammenfassung der Ergebnisse

Bei potentiometrischen Titrationen mit einem Volumeninkrement von 0.1 ml bzw. 0.2 ml stellt die Fourier-Approximation keine Verbesserung der bisher bekannten Näherungsverfahren zur Endpunktbestimmung dar; bei einem Volumeninkrement von 0.01 ml liefert sie jedoch sehr gute Ergebnisse und ist den anderen Näherungsverfahren weit überlegen, da diese bei kleinem Volumeninkrement versagen [3].

Zur praktischen Anwendung kann die Fourier-Approximation aber erst dann kommen, wenn drei Probleme gelöst sind:

- 1) Es werden Geräte benötigt, die ein Volumen von 0.01 ml präzise und schnell ausstoßen können.
- 2) Es ist eine Steuerung nötig, die die Bürette schnell ansteuern und die gemessenen Potentiale in sehr geringer Zeit übernehmen kann.
- 3) Um die Titration mit möglichst geringem Zeitaufwand durchführen zu können, müssen die Potentiale sehr schnell übernommen werden; das bedeutet, die Elektroden dürfen keine Trägheit in der Potentialeinstellung aufweisen, oder es muß ein Weg gefunden werden, die Elektrodenträgheit [37,38] bei der Auswertung mit zu berücksichtigen.

Die lange Rechenzeit der Fourier-Approximation bei der geforderten Punktedichte stellt kein Problem dar, da sie erheblich gesenkt werden kann, wenn man Recheneinheiten mit fest verdrahteter Fourier-Reihenentwicklung verwendet.

Zur Berücksichtigung der Elektrodenträgheit bei der Potentialübernahme könnte man einen ähnlichen Weg gehen wie in der Gaschromatographie [22], wo zu der Funktion ein Teil ihrer Ableitung addiert wird. Eine andere Möglichkeit ist im folgenden beschrieben:

Es wird postuliert, daß die Übernahme des Potentials durch eine Elektrode von der Zeit exponentiell abhängig ist [21] (s. Abb.22):

$$\text{POT}_i(T) = (1 - \exp(-kT)) \cdot (\text{POT}_i - \text{POT}_{i-1}) + \text{POT}_{i-1} \quad (50)$$

mit $\text{POT}_i(T)$ = zeitabhängiges Potential des i-ten Titrationsschrittes
 POT_i = zeitunabhängiges Potential.

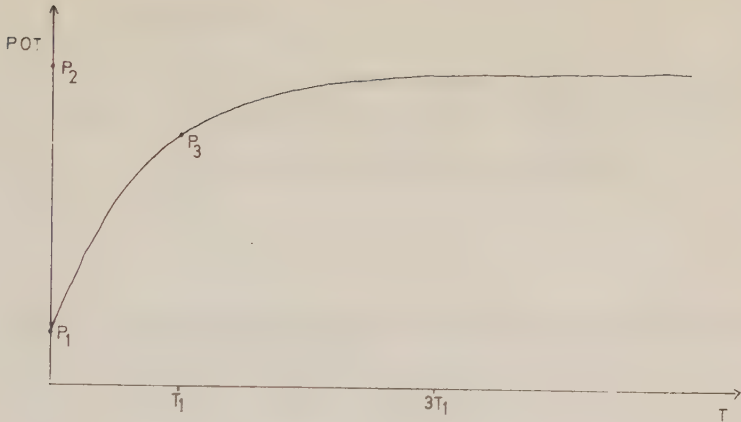


Abb. 22: Potential in Abhängigkeit von der Zeit.

$$P_1 = \text{POT}_{i-1}, \quad P_2 = \text{POT}_i, \quad P_3 = \text{POT}_i(T_1).$$

Dann könnte man eine Titration so durchführen, daß bei jeder Dosierung nach der Zeit T_1 und $2 \cdot T_1$ je ein Potentialwert übernommen wird (im folgenden mit u_i, v_i bezeichnet) und daraus die zeitunabhängigen Potentiale (y_i) und die Zeitkonstante k berechnet werden:

$$u_i = (1 - \exp(-kT_1)) \cdot (y_i - v_{i-1}) + v_{i-1} \quad (51)$$

$$v_i = (1 - \exp(-2kT_1)) \cdot (y_i - v_{i-1}) + v_{i-1}, \quad (52)$$

für $i = 2, 3, 4, \dots, N$;

durch Umformen und Einführen von $q = \exp(-kT_1)$ erhält man daraus

$$u_i = (1 - q) y_i + q v_{i-1} \quad (53)$$

$$v_i = (1 - q^2) y_i + q^2 v_{i-1} = (1 - q)(1 + q) y_i + q^2 v_{i-1}. \quad (54)$$

Aus diesen beiden Gleichungssystemen kann man die y_i eliminieren und über einen Fehlerausgleich q und damit dann durch Einsetzen die y_i bestimmen

$$\begin{aligned} (1+q) u_i &= (1+q)(1-q) y_i + (1+q) q v_{i-1} & + \\ v_i &= (1+q)(1-q) y_i + q^2 v_{i-1} & - \\ u_i + q u_i - v_i &= q v_{i-1} + q^2 v_{i-1} - q^2 v_{i-1} \\ q(u_i - v_{i-1}) - (v_i - u_i) &= 0 & \text{für } i = 2, 3, \dots, N \end{aligned} \quad (55)$$

$$S = \sum_i [q (u_i - v_{i-1}) - (v_i - u_i)]^2 \stackrel{!}{=} \text{MINIMUM} \quad (56)$$

$$\frac{dS}{dq} = q \sum_i (u_i - v_{i-1})^2 - \sum_i (v_i - u_i)(u_i - v_{i-1}) = 0 \quad (57)$$

$$q = \sum_i (v_i - u_i)(u_i - v_{i-1}) / \sum_i (u_i - v_{i-1})^2 \quad (58)$$

$$y_i = ((u_i - qv_{i-1}) / (1-q) + (v_i - q^2v_{i-1}) / (1-q^2)) / 2 \quad (59)$$

Die Anwendbarkeit dieses Verfahrens ließ sich mit den gegebenen apparativen Möglichkeiten nicht eindeutig beweisen: Die Dosierungsgeschwindigkeit der gebräuchlichen automatischen Büretten liegt bei ca. 3 sec; um Mischungs- und Rühreffekte auszuschließen muß T_1 mindestens 4 sec betragen; die Trägheit der verwendeten Glaselektrode ist aber so gering, daß der zeitabhängige Potentialwert innerhalb der Meßgenauigkeit - abgesehen von sehr großen Potentialsprüngen - nicht mehr vom zeitunabhängigen abweicht. Außerdem widerspricht die über 3 sec erfolgende annähernd kontinuierliche Zugabe der Voraussetzung der unendlich schnellen Dosierung.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Fourier-Approximation eine sehr gute und relativ schnelle Methode zur Endpunktbestimmung potentiometrischer Titrations darstellen wird, wenn die unter 1) und 2) geforderten apparativen Voraussetzungen gegeben sind.

2.2. Spline-Funktionen

Die Grundidee der Spline-Funktionen ist, eine Punktemenge durch ein Funktionsmodell stückweise zu beschreiben und die Stücke so zusammenzufügen, daß die resultierende Gesamtfunktion - die Spline-Funktion - möglichst glatt, d.h. möglichst oft differenzierbar ist.

2.2.1. Kubische Spline-Funktionen

Sehr einfach zu handhaben und trotzdem recht variabel sind die kubischen Spline-Funktionen, bei denen die Modellfunktion ein Polynom 3. Grades ist:

$$f_k(x) = A_k \cdot (x - x_k)^3 + B_k \cdot (x - x_k)^2 + C_k \cdot (x - x_k) + D_k \quad (60)$$

für $k = 1$ bis $N - 1$ bei N Wertepaaren.

Je zwei benachbarte dieser Funktionen werden so aneinandergefügt, daß im Berührungspunkt sowohl die erste als auch die zweite Ableitung je den gleichen Wert haben.

$$f'_{k-1}(x_k) = f'_k(x_k) \quad (61)$$

$$f''_{k-1}(x_k) = f''_k(x_k) ; \quad (62)$$

erste und zweite Ableitung lauten

$$f'_k(x) = 3 A_k (x - x_k)^2 + 2 B_k (x - x_k) + C_k \quad (63)$$

$$f''_k(x) = 6 A_k (x - x_k) + 2 B_k \quad (64)$$

Sind die x -Werte äquidistant ($x_{k+1} - x_k = Dx$), so erhält man durch Einsetzen der Funktionswerte und der Funktionswerte der zweiten Ableitung das Gleichungssystem

$$y_k = f_k(x_k) = D_k \quad (65)$$

$$y_{k+1} = f_k(x_{k+1}) = A_k Dx^3 + B_k Dx^2 + C_k Dx + D_k \quad (66)$$

$$y''_k = 2 B_k \quad (67)$$

$$y''_{k+1} = 6 A_k Dx + 2 B_k \quad (68)$$

und daraus die Koeffizienten

$$A_k = 1/6 \, DX \cdot (y''_{k+1} - y''_k) \quad (69)$$

$$B_k = 1/2 \cdot y''_k \quad (70)$$

$$C_k = 1/DX \cdot (y_{k+1} - y_k) - DX/6 \cdot (y''_{k+1} + 2 y''_k) \quad (71)$$

$$D_k = y_k ; \quad k = 1 \text{ bis } N-1 ; \quad (72)$$

hierin sind die y''_k unbestimmt. Sie werden erhalten aus der Kopplungsbedingung

$$f'_{k-1}(x_k) = f'_k(x_k) \\ 3 A_{k-1} DX^2 + 2 B_{k-1} DX + C_{k-1} = C_k ; \quad (73)$$

Einsetzen der A_k , B_k und C_k führt zu

$$DX \cdot y''_{k-1} + 4 DX \cdot y''_k + DX \cdot y''_{k+1} = \\ 6 (y_{k+1} - 2 y_k + y_{k-1}) / DX, \quad \text{für } k = 2, 3, \dots, N-1 ; \quad (74)$$

das sind $N-2$ Bestimmungsgleichungen für die N Unbekannten y''_k ; setzt man willkürlich y''_1 und $y''_N = 0$, so ist das System lösbar. Solche Spline heißen natürliche Spline-Funktionen. In Matrixschreibweise wird die Einfachheit des zu lösenden Gleichungssystems deutlich.

$$\begin{bmatrix} 4 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 4 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 4 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 4 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 4 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y''_2 \\ y''_3 \\ y''_4 \\ y''_5 \\ y''_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 6 (y_3 - 2 y_2 + y_1) / DX^2 \\ 6 (y_4 - 2 y_3 + y_2) / DX^2 \\ 6 (y_5 - 2 y_4 + y_3) / DX^2 \\ 6 (y_6 - 2 y_5 + y_4) / DX^2 \\ 6 (y_7 - 2 y_6 + y_5) / DX^2 \end{bmatrix}$$

Der Lösungsweg und das zugehörige FORTRAN-Programm sind in [15] angegeben.

2.2.2. Ergebnisse aus Rechnungen an theoretischen Daten

Das Testen an theoretischen potentiometrischen Titrationsdaten zeigt, daß der gefundene Wendepunkt ähnlich wie der aus der Fourier-Reihe vom Äquivalenzpunkt abweicht (s. Tab. 22, 23); außerdem treten neben dem gesuchten Wendepunkt, der im steilen Bereich der Titrationskurve liegt, weitere Wendepunkte auf (s. Tab. 24), so daß auch die Spline-Funktionen wie die Fourier-Reihe oszillieren.

2.2.3. Koordinatentransformation und Spline-Funktionen

Dieses Oszillieren, das wie bei der Fourier-Reihe [9] auf den steilen Sprung der Titrationskurve am Äquivalenzpunkt zurückgeführt wird, ließe sich durch eine entsprechend gewählte Koordinatentransformation eventuell vermeiden: Man verschiebt und dreht das Koordinatenkreuz so, daß die Titrationskurve in ihm fast wie eine trigonometrische Funktion wirkt. Die Sprungstelle ist jetzt verschwunden, dafür sind zwei Nachteile in Kauf zu nehmen: Die x -Werte sind nicht mehr äquidistant und die Punktedichte ist im Äquivalenzpunktbereich sehr gering (s. Abb. 23).

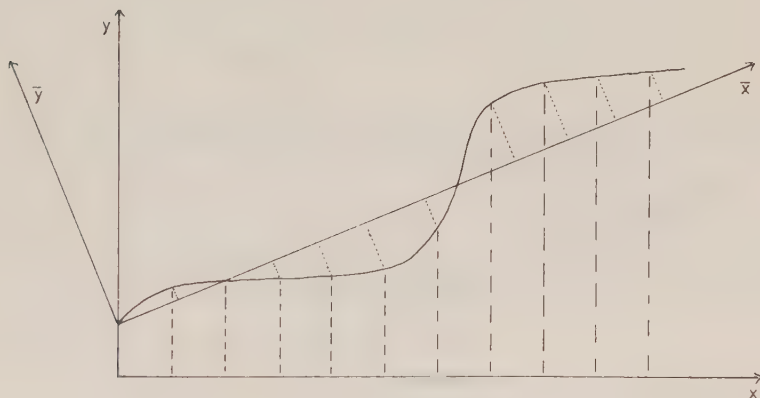


Abb. 23: Koordinatentransformation durch Verschieben in y -Richtung und Drehen des Achsenkreuzes.

Die Transformationsgleichungen sind aus der Abbildung 24 direkt zu ersehen.

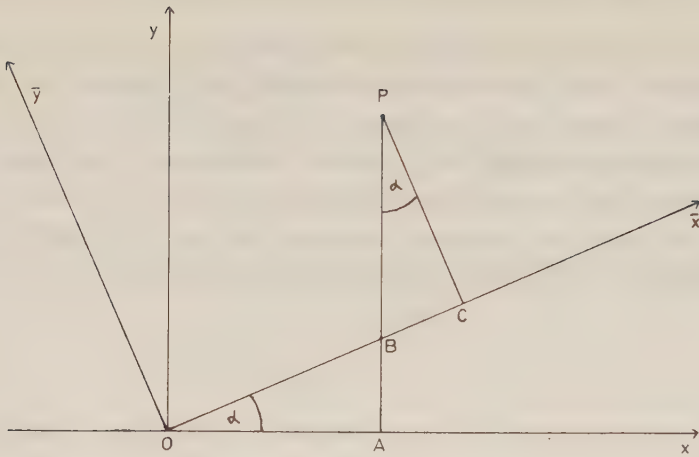


Abb. 24: Transformation eines Punktes P (x, y) durch Drehung des Achsenkreuzes um den Winkel α .

Aus den Zusammenhängen

$$\cos \alpha = \overline{OA} / \overline{OB} = \overline{x} / \overline{OB}$$

$$\cos \alpha = \overline{CP} / \overline{BP}$$

$$\sin \alpha = \overline{AB} / \overline{OB}$$

$$\sin \alpha = \overline{BC} / \overline{BP}$$

$$\overline{AB} + \overline{BP} = y$$

folgt durch Einsetzen

$$\overline{x} = \overline{OC} = \overline{OB} + \overline{BC} = \overline{OB} + \overline{BP} \cdot \sin \alpha = \overline{OB} + \sin \alpha \cdot (y - \overline{AB})$$

$$= \overline{OB} + \sin \alpha \cdot (y - \overline{OB} \cdot \sin \alpha) = \overline{OB} \cdot (1 - \sin^2 \alpha) + y \cdot \sin \alpha$$

$$= \cos^2 \alpha \cdot \overline{x} / \cos \alpha + y \cdot \sin \alpha = \overline{x} \cdot \cos \alpha + y \cdot \sin \alpha$$

$$\overline{y} = \overline{CP} = \overline{BP} \cdot \cos \alpha = \cos \alpha \cdot (y - \overline{AB}) = \cos \alpha \cdot (y - \overline{OB} \cdot \sin \alpha)$$

$$= y \cdot \cos \alpha - \cos \alpha \cdot \sin \alpha \cdot \overline{x} / \cos \alpha = y \cdot \cos \alpha - \overline{x} \cdot \sin \alpha$$

$$\overline{x} = \overline{x} \cos \alpha + y \sin \alpha$$

$$\overline{y} = y \cos \alpha - \overline{x} \sin \alpha$$

Berücksichtigt man noch die Verschiebung in Richtung y-Achse, $y = y - y_0$, so lauten die Transformationsgleichungen und ihre Umkehrungen

$$\overline{x} = x \cos \alpha + (y - y_0) \sin \alpha \quad (75)$$

$$\overline{y} = -x \sin \alpha + (y - y_0) \cos \alpha \quad (76)$$

$$x = \overline{x} \cos \alpha - \overline{y} \sin \alpha \quad (77)$$

$$y = y_0 + \overline{x} \sin \alpha + \overline{y} \cos \alpha \quad (78)$$

2.2.4. Ergebnisse aus Rechnungen an theoretischen Daten

Aus Rechnungen an theoretischen Daten ergibt sich (s. Tab.25), daß bei geeigneter Wahl des Transformationswinkels α durchaus zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden, allerdings abhängig von α nur für bestimmte pK-Werte. Da der pK-Wert bei allen behandelten Näherungsverfahren nicht vorausgesetzt sein soll, ist es wenig sinnvoll, nach einem funktionalen Zusammenhang von pK-Wert mit dem Transformationswinkel zu suchen; wünschenswert wäre ein solcher Zusammenhang zwischen dem Winkel und der Form der Kurve, dieser ließ sich jedoch nicht feststellen. Deshalb bedeutet der Einsatz von Spline-Funktionen zur Approximation von Titrationskurven gegenüber den bisher bekannten Näherungsverfahren und der Fourier-Approximation keinen Vorteil.

3. Modellfunktionen

Nach dem nur befriedigenden Ergebnis der Fourier-Approximation und dem weniger befriedigenden der Spline-Beschreibung galt es, spezielle Funktionen zu suchen, deren Verlauf dem einer potentiometrischen Titrationskurve möglichst nahe kommt. Hierbei erweist sich das Betrachten einer differenzierten Titrationskurve als sehr hilfreich (s. Abb. 25), da jedem Naturwissenschaftler Funktionen dieser Art bei mannigfachen Problemen begegnen: Es handelt sich annähernd um eine Gauß'sche Glockenkurve (Normalverteilung) [17] oder um eine Lorentz-Verteilung [44, 45].

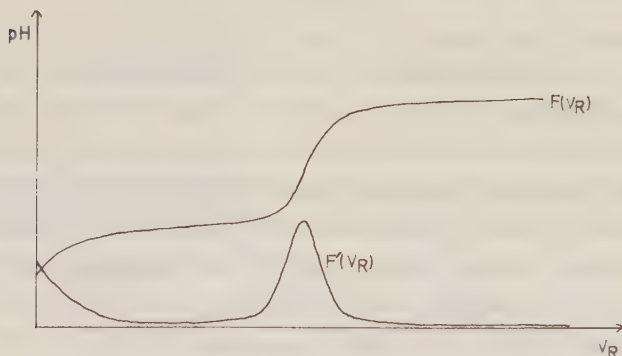


Abb. 25: Potentiometrische Titration: Stammfunktion $F(V_R)$ und ihre Ableitung $F'(V_R)$.

Zur Diskussion stehen die folgenden Funktionen zur Beschreibung der differenzierten Titrationskurve:

$$f(x) = a \cdot \exp(-b \cdot (x-c)^2) \quad (\approx \text{Gauß}) \quad (79)$$

$$f(x) = a / \sqrt{b \cdot (x-c)^2 + d} \quad (\text{Lorentz}) \quad (80)$$

$$f(x) = a / (b \cdot (x-c)^2 + d) \quad (81)$$

$$f(x) = a / (b \cdot (x-c) + d)^e \quad (82)$$

$$f(x) = a / \text{abs}(x-c)^b \quad (83)$$

$$f(x) = a / \text{ch}^2(b \cdot (x-c)) \quad (84)$$

Sinnvoll hinsichtlich des betrachteten Problems, d.h. nicht in Form einer Reihenentwicklung, lassen sich nur die Funktionen (80), (81), (83) und (84) integrieren. Sie führen zu folgenden Ansätzen:

$$F(x) = a \cdot \text{Arsh}(b \cdot (x-c)) + d \quad (85)$$

$$F(x) = a \cdot \text{Arctg}(b \cdot (x-c)) + d \quad (86)$$

$$F(x) = a \cdot \text{sign}(x-c) \cdot \text{abs}(x-c)^b + d, \quad b < 1 \quad (87)$$

$$F(x) = a \cdot \text{th}(b \cdot (x-c)) + d \quad (88)$$

Der Ansatz (88) wird verworfen, da die Funktion - soll sie im Wendepunkt eine genügend große Steigung aufweisen - zu schnell gegen die Asymptoten ± 1 strebt; ein Beispiel soll das erläutern:

$$y = \text{th}(10x)$$

$$y' = 10 / \text{ch}^2(10x)$$

die Steigung im Wendepunkt $x_w = 0$ beträgt

$$y'(0) = 10;$$

der Funktionswert an der Stelle $x = 0.5$

$$y(0.5) = 0.9999092$$

weicht kaum noch von der Asymptote ab:

$$y(x \rightarrow \infty) - y(0.5) = 0.0000908.$$

Der Ansatz (87) ist nur mit Einschränkungen sinnvoll, da die Funktion am Wendepunkt $x_w = c$ eine Unstetigkeitsstelle in ihrer Ableitung hat.

Im folgenden wird die Arsh-Funktion auf ihre Anwendbarkeit zur Approximation potentiometrischer Titrationskurven umfassend untersucht; die Arctg-Funktion und die Potenzfunktion mit gebrochenem Exponenten werden nur kurz behandelt, da das Ergebnis aus ihnen entweder bedeutend schlechter ist als das aus der Arsh-Funktion oder nur mit bedeutend höherem Rechenaufwand zu erzielen ist.

3.1. Die Areasinushyperbolicus-Funktion

Die Areasinushyperbolicus-Funktion - übliche Schreibweise: $\text{Arsh}(x)$ - hat den in Abbildung 26 wiedergegebenen prinzipiellen Verlauf. Sie ist die Umkehrfunktion zur Sinushyperbolicus ($\text{sh}(x)$ oder $\sinh(x)$)-Funktion; die mathematischen Zusammenhänge lauten:

$$x = \text{sh}(y) \quad (89)$$

$$y = \text{arsh}(x) = \ln(x + \sqrt{x^2 + 1}) \quad (90)$$

$$y' = dy/dx = 1 / \sqrt{x^2 + 1} \quad (91)$$

$$y'' = d^2y/dx^2 = -x / \sqrt{(x^2 + 1)^3} \quad (92)$$

Aus der ersten und der zweiten Ableitung folgt, daß die Funktion kein Extremum und nur einen Wendepunkt hat: Das stimmt mit einer potentiometrischen Titrationskurve überein, wenn man die ersten Titrationsdaten vernachlässigt (s. Abb. 27).

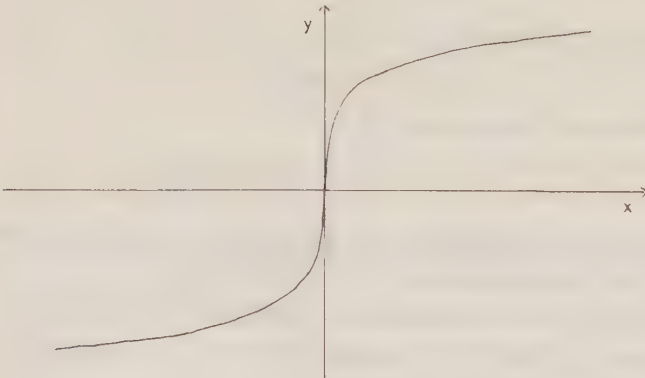


Abb. 26: Prinzipieller Verlauf einer Arsh-Funktion.

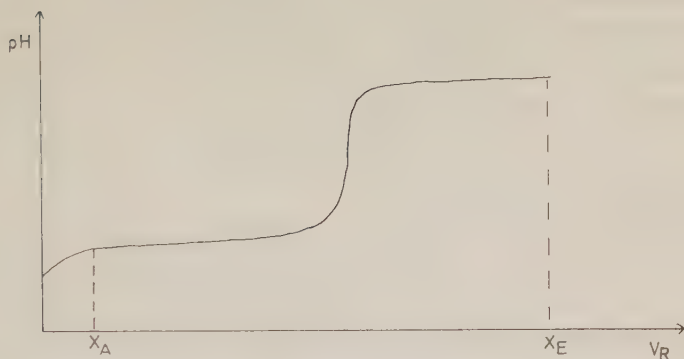


Abb.27: Prinzipieller Verlauf einer potentiometrischen Titrationskurve;
 x_A, x_E = Grenzen für eine Arsh-Approximation.

Im Gegensatz zur Titrationskurve [3,35] ist die Arsh-Funktion jedoch schief-symmetrisch zum Wendepunkt (zweizählige Symmetrie-Achse im Wendepunkt, senkrecht zur x,y-Ebene), was sich leicht zeigen läßt:

Behauptung: $\ln (x + \sqrt{x^2 + 1}) \stackrel{!}{=} - \ln (-x + \sqrt{x^2 + 1}) ;$

Beweis:
$$\begin{aligned} - \ln (-x + \sqrt{x^2 + 1}) &= \ln (1 / (-x + \sqrt{x^2 + 1})) \\ &= \ln (1 / (-x + \sqrt{x^2 + 1}) \cdot (x + \sqrt{x^2 + 1}) / (x + \sqrt{x^2 + 1})) \\ &= \ln ((x + \sqrt{x^2 + 1}) / (-x^2 + (x^2 + 1))) \\ &= \ln (x + \sqrt{x^2 + 1}) . \end{aligned}$$

Durch Addition einer Funktion $g(x)$, die der Bedingung

$$g(x) \neq -g(-x) \quad (93)$$

genügt, läßt sich das Symmetrieverhalten der Arsh-Funktion stören.

Der allgemeine Ansatz der Modellfunktion lautet damit

$$F(x) = a \cdot \text{Arsh}(b \cdot x) + g(x) . \quad (94)$$

Weiterhin soll die Funktion $g(x)$ möglichst einfach sein und die Bedingung an die Gesamtfunktion erfüllen, daß ein und nur ein reeller Wendepunkt existieren soll. Das bedeutet, daß die zweite Ableitung der Funktion $F(x)$ nur eine reelle Nullstelle haben darf:

$$F''(x_w) = 0 \quad (95)$$

$$F''(x \neq x_w) \neq 0. \quad (96)$$

Die Ableitungen von $F(x)$ lauten

$$F'(x) = a \cdot b / \sqrt{b^2 x^2 + 1} + g'(x) \quad (97)$$

$$F''(x) = -ab^3 x \cdot (b^2 x^2 + 1)^{-3/2} + g''(x) \quad (98)$$

Die Lösung ist einfach und eindeutig im geforderten Sinn, wenn $g''(x) = 0$ ist, denn dann besitzt die zweite Ableitung von $F(x)$ nur eine Nullstelle bei $x = 0$:

$$F''(x_w) = 0 = -ab^3 x_w / \sqrt{(b^2 x_w^2 + 1)^3}, \quad (99)$$

$$x_w = 0!$$

Somit wird von $g(x)$ gefordert

$$1) \quad g(x) \neq -g(-x) \quad (100)$$

$$2) \quad g''(x) = 0. \quad (101)$$

Eine einfache Funktion, die diese Bedingungen erfüllt, ist

$$g(x) = c \cdot \text{abs}(x) \quad (102)$$

Berücksichtigt man noch durch entsprechende Transformation, daß der Wendepunkt der Titrationskurve $W_p(x_w/y_w)$ nicht im Koordinatenursprung liegt, so lautet der in 3.1.1. behandelte, mit $\text{Arsh } 0$ bezeichnete Funktionsansatz:

$$F(x) = a \cdot \text{Arsh}(b \cdot (x - x_w)) + y_w + c \cdot \text{abs}(x - x_w). \quad (103)$$

Alle anderen benutzten Modellfunktionen auf der Grundlage der Arsh -Funktion unterscheiden sich hiervon nur durch die variierte Funktion $g(x)$.

3.1.1. Die Modellfunktion Arsh 0

Durch die Untersuchungen des vorangegangenen Kapitels ist gesichert, daß die Funktion $F(x)$ einen und nur einen Wendepunkt aufweist. Es bleibt zu untersuchen, ob die Funktion $g(x)$ die gewählte Modellfunktion $\text{Arsh}(x)$ in sinnvoller Weise verzerrt; vor allem erhebt sich die Frage, ob eventuell unerwünschte Extrema auftreten können.

Beide Fragen lassen sich anschaulich leicht beantworten: Die Verzerrung erfolgt bei entsprechend gewähltem Vorzeichen von c (< 0) genau in der gewünschten Richtung. Der rechte Ast der Titrationskurve wird flacher, der linke steiler (s. Abb. 28) [35]. Aus der Abbildung 28 ist auch zu entnehmen, daß ein Extremum zu erwarten ist, und zwar rechts vom Wendepunkt.

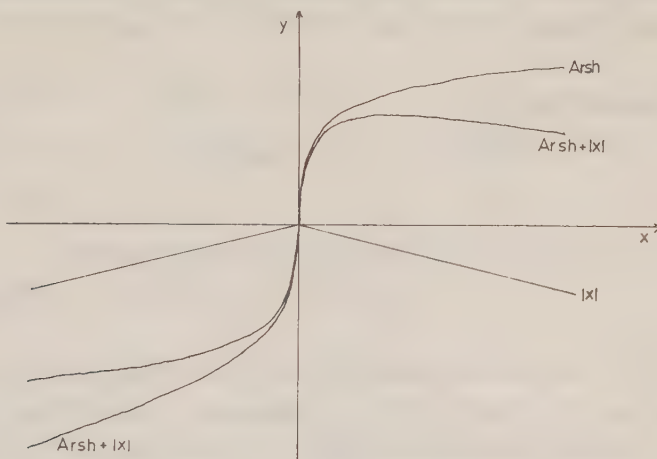


Abb. 28: Addition von $\text{Arsh}(x)$ und $\text{abs}(x)$.

Mathematisch läßt sich das folgendermaßen zeigen:

Eine Funktion hat dort ein Extremum, wo ihre erste Ableitung eine Nullstelle aufweist:

$$F'(x) = a \cdot b / \sqrt{b^2 q^2 + 1} + c \cdot \text{sign}(q) = 0 \quad (104)$$

mit $q = xe - xw$

Für $q = 0$ ist die Bedingung nicht erfüllt. Für $q < 0$ lautet die Gleichung

$$\begin{aligned} ab / \sqrt{b^2 q^2 + 1} - c &= 0 \\ c \cdot \sqrt{b^2 q^2 + 1} &= ab \quad , \end{aligned} \quad (105)$$

daraus folgt, daß ein reelles Extremum links vom Wendepunkt nur dann existiert, wenn c und $a \cdot b$ gleiches Vorzeichen haben.

Für $q < 0$ lautet die Gleichung

$$\begin{aligned} a \cdot b / \sqrt{b^2 q^2 + 1} + c &= 0 \\ c \cdot \sqrt{b^2 q^2 + 1} &= -a \cdot b \quad ; \end{aligned} \quad (106)$$

daraus folgt, daß ein reelles Extremum rechts vom Wendepunkt nur dann existiert, wenn c ein von $a \cdot b$ unterschiedliches Vorzeichen hat. Aus der Betrachtung beider Fälle ($q > 0$ und $q < 0$) geht hervor, daß ein Extremum existieren muß, da die Bedingungen für das Nichtvorhandensein von Extrema für die beiden Äste entgegengesetzt lauten: Einmal $\text{sign}(a \cdot b) \neq \text{sign}(c)$, das andere Mal $\text{sign}(a \cdot b) = \text{sign}(c)$.

Nach q aufgelöst ergibt sich

$$\begin{aligned} \sqrt{b^2 q^2 + 1} &= -a \cdot b / (\text{sign}(q) \cdot c) \\ b^2 q^2 + 1 &= a^2 b^2 / c^2 \\ q^2 &= a^2 / c^2 - 1 / b^2 = (a^2 b^2 - c^2) / (b^2 c^2) \\ q_{1/2} &= \pm \sqrt{a^2 b^2 - c^2} / (bc) \end{aligned} \quad (107)$$

Wäre $c^2 > a^2 b^2$, gäbe es kein reelles Extremum; dann würde aber das Bild der Gesamtfunktion $F(x)$ durch die nur als Korrekturglied eingeführte Funktion $g(x)$ bestimmt, was den Erwartungen widerspricht! c muß klein sein, da eine potentiometrische Titrationskurve sehr wenig vom Verlauf einer schiefsymmetrischen Funktion abweicht [11, 7]. Daraus folgt, daß $\text{abs}(q)$ ungefähr $\text{abs}(a/c)$ ist; wenn a nicht zu klein wird, sollte also das Extremum weit vom Wendepunkt entfernt liegen. Da sich über die Größe a nichts aussagen läßt, muß das Problem vorerst zurückgestellt werden.

3.1.1.1. Lösungsweg

Die Berechnung der Parameter der Modellfunktion wird - wie schon bei der Fourier-Approximation - aus den Titrationsdaten durch Minimisierung der Fehlerquadratsumme (L_2 -Norm) erfolgen.

Der L_2 -Norm wird der Vorzug gegeben vor anderen Normen zwischen 1 und 2 [24], da sie rechnerisch am einfachsten zu handhaben ist und der Vorteil einer Norm kleiner 2 - Ausreißer in den Daten werden weniger berücksichtigt - kaum zum Tragen kommen wird wegen der zuverlässigen Aufnahmetechnik potentiometrischer Titrations, die Ausreißer in den Daten unwahrscheinlich macht.

Zur besseren Übersicht und um Formeln zu erhalten, die sich direkt und einfach programmieren lassen, werden die Funktionsparameter als Vektorelemente bezeichnet; die Modellfunktion Arsh0 laute:

$$F(x) = B(4) \cdot \text{Arsh} [B(3) \cdot (x - B(1))] + B(2) + B(5) \cdot \text{abs}(x - B(1)) \quad (108)$$

Zur Minimisierung der Fehlerquadratsumme

$$S = \sum_{i=1}^n [y_i - B(4) \cdot \text{Arsh}(B(3) \cdot (x - B(1))) - B(2) - B(5) \cdot \text{abs}(x - B(1))]^2$$

$\stackrel{!}{=} \text{MINIMUM}$ (109)

werden die partiellen Ableitungen nach den Elementen des Parametervektors gebildet und gleich Null gesetzt:

$$\frac{\partial S}{\partial B(1)} = 2 \sum_i (y_i - F(x_i)) \cdot \frac{\partial F(x_i)}{\partial B(1)} = 0 \quad (110)$$

$$\frac{\partial S}{\partial B(2)} = 2 \sum_i (y_i - F(x_i)) \cdot \frac{\partial F(x_i)}{\partial B(2)} = 0 \quad (111)$$

$$\frac{\partial S}{\partial B(k)} = 2 \sum_i (y_i - F(x_i)) \cdot \frac{\partial F(x_i)}{\partial B(k)} = 0, \quad k = 3, 4, 5; \quad (112)$$

die partiellen Ableitungen der Funktion nach den Elementen des Parametervektors lauten:

$$\frac{\partial F(x)}{\partial B(1)} = -B(3) \cdot B(4) / \sqrt{B(3)^2 \cdot (x - B(1))^2 + 1} - B(5) \cdot \text{sign}(x - B(1)) \quad (113)$$

$$\frac{\partial F(x)}{\partial B(2)} = 1 \quad (114)$$

$$\frac{\partial F(x)}{\partial B(3)} = (x - B(1)) \cdot B(4) / \sqrt{B(3)^2 \cdot (x - B(1))^2 + 1} \quad (115)$$

$$\frac{\partial F(x)}{\partial B(4)} = \text{Arsh}(B(3) \cdot (x - B(1))) \quad (116)$$

$$\frac{\partial F(x)}{\partial B(5)} = \text{abs}(x - B(1)) \quad (117)$$

An dem Beispiel $\partial S / \partial B(1)$ sei die Bildung der partiellen Ableitungen demonstriert:

Nach der Kettenregel [14] lautet die Ableitung der Fehlerquadratsumme

$$S = \sum_i (y_i - F(x_i))^2 \quad (118)$$

$$\frac{\partial S}{\partial B(1)} = \sum_i 2 \cdot (y_i - F(x_i)) \cdot \frac{\partial F(x_i)}{\partial B(1)} \quad (119)$$

Die Ableitung von $F(x)$ nach $B(1)$ erfolgt im 1. Teil am einfachsten über die Umkehrfunktion

$$F(x) = z = B(4) \cdot \text{Arsh}(B(3) \cdot (x - B(1))) \quad (120)$$

$$\text{sh}(z / B(4)) = B(3) \cdot (x - B(1)) \quad (121)$$

$$\frac{\partial \text{sh}(z/B(4))}{\partial z} = \frac{\partial B(3) \cdot (x - B(1))}{\partial z} = \frac{\partial B(1)}{\partial z} \cdot \frac{\partial B(3) \cdot (x - B(1))}{\partial B(1)} \quad (122)$$

$$\text{ch}(z/B(4))/B(4) = \partial B(1)/\partial z \cdot (-B(3)) \quad (123)$$

$$\partial z/\partial B(1) = -B(3) \cdot B(4) / \text{ch}(z/B(4)) \quad (124)$$

mit $\text{ch}(z/B(4)) = \sqrt{1 + \text{sh}^2(z/B(4))} = \sqrt{B(3)^2 \cdot (x - B(1))^2 + 1}$
ergibt sich

$$\partial z/\partial B(1) = -B(3) \cdot B(4) / \sqrt{B(3)^2 \cdot (x - B(1))^2 + 1} \quad (125)$$

Der 2. Teil

$$B(5) \cdot \text{abs}(x - B(1))$$

ergibt nach $B(1)$ abgeleitet (Kettenregel)

$$-B(5) \cdot \text{sign}(x - B(1));$$

damit lautet die gesamte partielle Ableitung:

$$\frac{\partial F(x)}{\partial B(1)} = -B(3) \cdot B(4) / \sqrt{B(3)^2 \cdot (x - B(1))^2 + 1} - B(5) \cdot \text{sign}(x - B(1)) \quad (126)$$

Das zu lösende Gleichungssystem ist nichtlinear und damit schwer oder gar nicht direkt lösbar; deshalb wird folgender Rechenweg eingeschlagen:

$F(x)$ wird als Funktion der Parameter $B(1)$ bis $B(5)$ in eine Taylor-Reihe um $B(k)_0$ ($k = 1$ bis 5) entwickelt. Zur Vereinfachung der Schreibweise sei

$$F(x_1)_0 = F(x_1, B(1)_0, B(2)_0, B(3)_0, B(4)_0, B(5)_0) \quad (127)$$

$$F(x_1)_d = F(x_1, B(1)_0 + \delta B(1), \dots, B(5)_0 + \delta B(5)) \quad (128)$$

Die Taylor-Reihe lautet:

$$\begin{aligned} F(x)_d &= F(x)_0 + \frac{\partial F(x)_0}{\partial B(1)} \cdot \delta B(1) + \frac{\partial F(x)_0}{\partial B(2)} \cdot \delta B(2) + \dots \\ &+ \frac{\partial F(x)_0}{\partial B(5)} \cdot \delta B(5) + \frac{\partial^2 F(x)_0}{\partial B(1)^2} \cdot \frac{\delta B(1)^2}{2!} + \dots \\ &+ \frac{\partial^3 F(x)_0}{\partial B(1)^3} \cdot \frac{\delta B(1)^3}{3!} + \dots \\ F(x)_d &= F(x)_0 + \sum_{j=1}^5 \sum_{k=1}^5 \frac{\partial^j F(x)_0}{\partial B(k)^j} \cdot \frac{\delta B(k)^j}{j!} \end{aligned} \quad (129)$$

Setzt man kleine δ -Werte voraus, kann man alle Glieder mit δ^2 und höheren Potenzen vernachlässigen.

Einsetzen in die partiellen Ableitungen (Gl. 110-112) der Fehlerquadratsumme führt unter weiterer Vernachlässigung aller Glieder höherer oder gemischter Ableitungen zu folgenden Gleichungen:

$$\sum_i [y_i - F(x_1)_0 - \sum_{j=1}^5 \frac{\partial F(x_1)_0}{\partial B(j)} \cdot \delta B(j)] \cdot \frac{\partial F(x_1)_0}{\partial B(k)} = 0, \quad (130)$$

$$k = 1, 2, \dots, 5.$$

Diese stellen bezüglich der δ -Werte ein lineares Gleichungssystem dar (s. Abb.29). Die Berechnung der Parameter $B(1)$ bis $B(5)$ kann nun iterativ erfolgen: Ausgehend von einem geeigneten Startvektor $(B(1)_0 \text{ bis } B(5)_0)$ werden die Korrekturen $\delta B(1)$ bis $\delta B(5)$ berechnet und damit die Parameter verbessert.

$$B(k)_1 = B(k)_0 + \delta B(k) \quad , \quad k = 1 \text{ bis } 5 \quad (131)$$

B_1 ist der neue Startvektor. Diese Iteration wird so lange durchgeführt, bis die errechneten δ -Werte klein genug sind, die gewünschte Genauigkeit erreicht ist.

Das System sollte konvergieren bei einem genügend genauen Startvektor, da dann die Vernachlässigung der nichtlinearen δ -Glieder gerechtfertigt ist.

$$\begin{bmatrix} \sum_i \frac{\partial F(x_i)_0}{\partial B(1)} \cdot \frac{\partial F(x_i)_0}{\partial B(1)} & \sum_i \frac{\partial F(x_i)_0}{\partial B(1)} \cdot \frac{\partial F(x_i)_0}{\partial B(2)} & \dots & \sum_i \frac{\partial F(x_i)_0}{\partial B(1)} \cdot \frac{\partial F(x_i)_0}{\partial B(5)} \\ \sum_i \frac{\partial F(x_i)_0}{\partial B(2)} \cdot \frac{\partial F(x_i)_0}{\partial B(1)} & \sum_i \frac{\partial F(x_i)_0}{\partial B(2)} \cdot \frac{\partial F(x_i)_0}{\partial B(2)} & \dots & \sum_i \frac{\partial F(x_i)_0}{\partial B(2)} \cdot \frac{\partial F(x_i)_0}{\partial B(5)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum_i \frac{\partial F(x_i)_0}{\partial B(5)} \cdot \frac{\partial F(x_i)_0}{\partial B(1)} & \sum_i \frac{\partial F(x_i)_0}{\partial B(5)} \cdot \frac{\partial F(x_i)_0}{\partial B(2)} & \dots & \sum_i \frac{\partial F(x_i)_0}{\partial B(5)} \cdot \frac{\partial F(x_i)_0}{\partial B(5)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} SB(1) \\ SB(2) \\ \vdots \\ SB(5) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sum_i (y_i - F(x_i)_0) \cdot \frac{\partial F(x_i)_0}{\partial B(1)} \\ \sum_i (y_i - F(x_i)_0) \cdot \frac{\partial F(x_i)_0}{\partial B(2)} \\ \vdots \\ \sum_i (y_i - F(x_i)_0) \cdot \frac{\partial F(x_i)_0}{\partial B(5)} \end{bmatrix}$$

Abb. 29: Gleichungssystem (130) in Matrix-Schreibweise.

3.1.1.2. Startvektor aus Fourier-Approximation

Der Startvektor wird aus einer Fourier-Reihenentwicklung der Titrationsdaten und direkt aus den Daten erstellt:

$B(1)$ und $B(2)$, die Koordinaten des Wendepunktes, können als Ergebnis der Fourier-Approximation entnommen werden; die weiteren Vektorelemente können aus den Steigungen der Modellfunktion an den Stellen $B(1)/2$, $B(1)$ und $3 B(1)/2$ erhalten werden.

$$F'(B(1)) = B(3) \cdot B(4) \quad (132)$$

$$F'(B(1)/2) = 2 \cdot B(3) \cdot B(4) / \sqrt{B(3)^2 B(1)^2 + 4} - B(5) \quad (133)$$

$$F'(3 B(1)/2) = 2 \cdot B(3) \cdot B(4) / \sqrt{B(3)^2 B(1)^2 + 4} + B(5); \quad (134)$$

Umformen und Eliminieren ergibt

$$B(3) = 2 / (B(1) \cdot D) \cdot \sqrt{4 \cdot F'(B(1))^2 - D \cdot D} \quad (135)$$

$$\text{mit } D = F'(3 B(1)/2) + F'(B(1)/2) \quad (136)$$

$$B(4) = F'(B(1)) / B(3) \quad (137)$$

$$B(5) = (F'(3 B(1)/2) - F'(B(1)/2)) / 2 \quad (138)$$

$F'(B(1)/2)$ und $F'(3 B(1)/2)$ können wegen des Oszillierens der Fourier-Reihe aus ihr nicht entnommen werden. Sie werden aus der Steigung der Geraden gebildet, die durch die beiden Punktepaare beschrieben sind, die zu $B(1)/2$ bzw. $3 B(1)/2$ benachbart sind.

Die Steigung der Fourier-Approximation im Wendepunkt kann verwendet werden, müßte aber erst transformiert werden, da die Fourier-Reihenentwicklung in einem bezüglich der Abszisse gestauchten Koordinatensystem durchgeführt ist. Da die Steigung der Fourier-Reihe im Wendepunkt aber kleiner ist als die der zugehörigen Titrationskurve, wird in grober Näherung die untransformierte Steigung verwendet, da die Transformation die Steigung verkleinern würde.

Zur Lösung des linearen Gleichungssystems (Abb. 29) wird die Inverse der Matrix durch eine an der TR4-Rechenanlage Marburg gespeicherte Prozedur (Bibliotheksprogramm MAIN) gebildet und durch eine einfache Matrixmultiplikation der Lösungsvektor bestimmt:

$$A x = c \quad (139)$$

$$x = A^{-1} c \quad (140)$$

A = Matrix, x = Lösungsvektor, c = Vektor der rechten Seite,
 A^{-1} = inverse Matrix

3.1.1.3. Ergebnisse

Bei der Approximation über die Wertepaare von $x_A = x(8)$ bis $x_E = x(n)$ zeigt der Iterationsprozeß ein sehr schlechtes Konvergenzverhalten. Es konnte zwar erheblich verbessert werden durch schrittweise Variation von $F'(B(1))$ und Substitution der Werte $F'(B(1)/2)$ und $F'(3 B(1)/2)$ durch die Werte $F'((m-1) B(1)/m)$ und $F'((m-1) B(1)/m)$ mit m von 3 bis 10, jedoch wird nicht in allen Fällen Konvergenz erhalten. Untersuchungen an theoretischen Titrationskurven (aus [11, 12]) zeigen, daß bei Zusammenfallen des Äquivalenzpunktes mit einer Stützstelle selten Konvergenz erreicht wird. Liegt der Äquivalenzpunkt in der Nähe einer Stützstelle, so konvergiert das Verfahren zwar meist, es sind jedoch manchmal mehrere Hundert Iterationsschritte nötig.

Das Ergebnis - der errechnete Wendepunkt - zeigt gegenüber dem aus der Fourierreihe eine deutliche Verbesserung: Der maximale Fehler beträgt $\approx 0.35\%$ Abweichung vom Äquivalenzpunkt für pK -Werte von 4 bis 8 bei einer Anfangskonzentration von $\approx 0.1 n$.

Eine Beschränkung der zur Approximation verwendeten Titrationsdaten auf das mittlere Drittel der Titrationskurve bringt weder für das Konvergenzverhalten noch für das Ergebnis irgendwelche Vorteile.

Erst eine gezielte Auswahl der für die Approximation verwendeten Wertepaare bringt die entscheidende Verbesserung im Ergebnis:

Die zu $B(1)$ links benachbarte Stützstelle $x(J)$ wird als Symmetriemittelpunkt bezüglich der Punkteauswahl gewählt; x_A ergibt sich als $x(L1)$, wobei $L1$ die Differenz von J und einem vorgegebenen Parameter $LZ0$ bedeutet. x_E ergibt sich als $x(L2)$, wobei $L2$ die Summe von J und $LZ0$ darstellt; zur Approximation werden dann $2 \cdot LZ0 + 1$ Wertepaare benutzt.

Diese Auswahl hat den Vorteil, daß beide Äste der Titrationskurve etwa gleich stark in die Berechnung der Ausgleichsfunktion eingehen.

Berechnungen an theoretischen Datensätzen für pK-Werte von 5 bis 8 liefern für $LZ0 = 4$ bis $LZ0 = 14$ folgendes Ergebnis:

Die prozentuale Abweichung des gefundenen Wendepunktes vom Äquivalenzpunkt wird umso kleiner, je kleiner $LZ0$ ist; das Konvergenzverhalten wird für kleine $LZ0$ immer schlechter, ebenso für kleine pK-Werte. Außerdem hängen die Abweichung und das Konvergenzverhalten von der Lage des Äquivalenzpunktes bezüglich der benachbarten Stützstellen ab (s. Tab. 26-35, Anhang). Die Abbildungen 30 und 31 geben Aufschluß über die Abhängigkeit des Abweichungsbereiches vom pK-Wert und von $LZ0$.

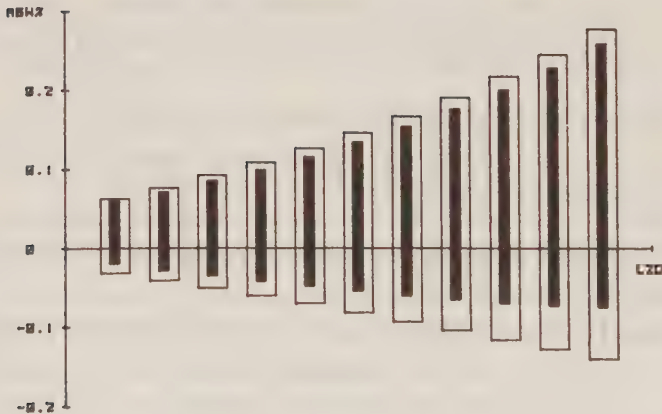


Abb. 30: Bereich der prozentualen Abweichung in Abhängigkeit von der Anzahl der verwendeten Stützstellen ($2 \cdot LZ0 + 1$); pK 7 = ■, pK 5 = □



Abb. 31: Bereich der prozentualen Abweichung in Abhängigkeit von der Anzahl der verwendeten Stützstellen ($2 \cdot LZO + 1$); pK 8 = ■, pK 6 = □

Unbefriedigend zur Verwendung in Routineverfahren ist die benötigte Rechenzeit (TR4: im Mittel ≈ 12 sec pro Titration, im schlechtesten Fall ≈ 2 min !) und die unzuverlässige Konvergenz des Rechenverfahrens. Deshalb wird in den folgenden Kapiteln nach geeigneteren Startvektoren gesucht.

3.1.1.4. Startvektor aus einem Polynom 3. Grades

Die Größe $B(4)$ des Parametervektors betrug im Ergebnis bei allen untersuchten Titrationskurven etwa 0.45; deshalb wird im folgenden dieser Wert als Element des Startvektors übernommen. Die Größe $B(5)$ ist im Ergebnis erwartungsgemäß (s. 3.1.1.) negativ und dem Betrag nach klein: $B(5) < -0.1$. Die in 3.1.1. gestellte Frage nach einem unerwünschten Extremum kann somit beantwortet werden: Das Extremum liegt um ≈ 4.5 ml rechts vom Wendepunkt und damit außerhalb des Approximationsbereiches.

Mit $B(4) \approx 0.45 \approx \log e$ lautet die Modellfunktion

$$F(x) \approx \log [B(3) \cdot (x - B(1)) + \sqrt{B(3)^2 \cdot (x - B(1))^2 + 1}] + B(2); \quad (141)$$

das ist insofern interessant, als man hier eine - wenn auch formale - Parallele zur Funktion der Titration einer starken Säure findet:

$$\text{pH}(V_R) = -\log [a / (2 \cdot \sqrt{k_w}) + \sqrt{a^2 / (4 \cdot k_w) + 1}] - \log \sqrt{k_w} \quad (142)$$

$$\text{mit } a = C_B - C_T = (C_0 V_0 - C_R V_R) / (V_A + V_R).$$

Der Startwert für $B(5)$ beträgt -0.1 ; die restlichen Startwerte werden aus einem Polynom 3. Grades erhalten, dessen Koeffizienten wie in 2.1.2.3. bestimmt werden: $B(1)$ und $B(2)$ sind die Koordinaten des Wendepunktes, $B(3)$ wird mit Hilfe der Steigung im Wendepunkt bestimmt:

$$F'(B(1)) = B(3) \cdot B(4) \quad (143)$$

Da das Polynom, dessen Steigung im Wendepunkt verwendet werden soll, in einem transformierten System entwickelt wurde (s. 2.1.2.3.) ($x_{k+1} - x_k = 1$), ist seine Steigung entsprechend zu transformieren:

$$F'(B(1)) = g'(x_w) / DX \quad (144)$$

Beweis:

$$g(x) = ax^3 + bx^2 + cx + d. \quad (145)$$

Das rücktransformierte Polynom lautet dann

$$h(x) = \alpha x^3 + \beta x^2 + \gamma x + \delta \quad (146)$$

$$= a \cdot (x \cdot DX)^3 + b \cdot (x \cdot DX)^2 + c \cdot (x \cdot DX) + d \quad (147)$$

Durch Koeffizientenvergleich erhält man

$$\alpha = a \cdot DX^3 \quad (147)$$

$$\beta = b \cdot DX^2 \quad (148)$$

$$\gamma = c \cdot DX \quad (149)$$

$$\delta = d \quad (150)$$

Der Wendepunkt im System $g(x)$ ergibt sich zu

$$x_w = -b/(3a) \quad (151)$$

im System $h(x)$ zu

$$x_w = -\beta/(3\alpha) = -b/(3a \cdot DX) \quad (152)$$

Die Steigungen in x_w lauten

$$g'(x_w) = b^2/3a - 2b^2/3a + c = c - b^2/3a \quad (153)$$

$$\begin{aligned} h'(x_w) &= 3aDX^3 \cdot b^2/(9a^2DX^2) + 2bDX^2 \cdot (-b)/(3aDX) + c \cdot DX \\ &= (c - b^2/(3a)) \cdot DX \end{aligned} \quad (154)$$

$$h'(x_w) = g'(x_w) \cdot DX \quad (155)$$

Das Konvergenzverhalten bei Benutzen dieses Startvektors ist gegenüber 3.1.1.3. nicht wesentlich verbessert. Ein Ergebnis wird häufig erst erzielt durch Variation von $B(3)_0$, manchmal ist sogar die Variation von $B(1)_0$ nötig. Der Rechenzeitbedarf ist jedoch etwas geringer, da die Fourier-Approximation entfällt.

3.1.1.5. Startvektor teils aus dem Funktionsansatz selbst

Die kritische Größe in den bisher benutzten Startvektoren ist der Wert für $B(3)$; dieser wird nun folgendermaßen bestimmt:

Die beiden zu $x(J2)$ (s. 2.1.2.3.; $x(J2)$ = rechter Abszissenwert des größten Differenzquotienten) benachbarten Wertepaare werden in die Modellfunktionsgleichung eingesetzt

$$y(J2+1) = 0.45 \cdot \text{Arsh}(B(3) \cdot (x(J2+1) - B(1))) + B(2) \quad (156)$$

$$y(J2-1) = 0.45 \cdot \text{Arsh}(B(3) \cdot (x(J2-1) - B(1))) + B(2) \quad ; \quad (157)$$

$B(5)$ wird dabei vernachlässigt ($B(5) = 0$).

Durch Umformen und Auflösen erhält man

$$B(3) \cdot (x(J2+1) - x(J2-1)) = \text{sh}((y(J2+1) - B(2))/0.45) - \text{sh}((y(J2-1) - B(2))/0.45) \quad (158)$$

$$B(3) = [\text{sh}((y(J2+1) - B(2))/0.45) - \text{sh}((y(J2-1) - B(2))/0.45)] / (2 \cdot DX) \quad (159)$$

Beim Benutzen dieses Startvektors tritt neben dem Problem, daß manchmal keine Konvergenz im Iterationsprozeß erreicht wird, eine neue Schwierigkeit auf:

Das Rechenverfahren der Matrixinversion (Programm: RZ Marburg) versagt.

Das unbefriedigende Konvergenzverhalten wird entscheidend dadurch verbessert, daß der erste Iterationsschritt einer Kontrolle unterzogen wird. Wie Untersuchungen an theoretischen Datensätzen zeigen, ist der aus dem Polynom 3. Grades erhaltene Wendepunkt mit einem maximalen Fehler von $\pm DX/2$ behaftet.

Die aus dem ersten Iterationsschritt erhaltene Korrektur für $B(1)$, $\delta B(1)$, sollte sich also in dieser Größenordnung bewegen; ist der Betrag von $\delta B(1)$ größer als $DX/2$, wird $\delta B(1)$ korrigiert:

$$\delta B(1)_{\text{kor.}} = \text{sign}(\delta B(1)) \cdot DX/2 \quad (160)$$

Entsprechend werden dann die anderen δ -Werte korrigiert:

$$\delta B(k)_{\text{kor.}} = \delta B(k) \cdot \delta B(1)_{\text{kor.}} / \delta B(1) \quad (161)$$

Das führt unter Benutzen eines verbesserten Rechenverfahrens (s.u.) bei theoretischen Datensätzen sicher zur Konvergenz; auch bei der Auswertung praktischer Datensätze wurde bis auf wenige Ausnahmen Konvergenz erzielt.

Als Rechenverfahren zur Lösung des linearen Gleichungssystems wurde die Gauß-Elimination mit doppelter Pivot-Suche benutzt [23]. Diese ist im folgenden erläutert.

3.1.1.6. Gauß-Elimination

Die Gauß-Elimination beruht auf einer Transformation der quadratischen ($n \cdot n$) Ausgangsmatrix in eine Dreiecksmatrix, aus der dann die Ergebnisse gewonnen werden:

$$Ax = b \quad (162)$$

$$A \xrightarrow{\text{Tr}} A^* \quad (163)$$

$$b \xrightarrow{\text{Tr}} b^* \quad (164)$$

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} \xrightarrow{\text{Tr}} \begin{bmatrix} a_{11}^* & a_{12}^* & a_{13}^* \\ & a_{22}^* & a_{23}^* \\ & & a_{33}^* \end{bmatrix}$$

$$A^* x = b^* \quad (165)$$

$$x_n = b_n^* / a_{n,n}^* \quad (166)$$

$$x_{n-i} = (b_{n-i}^* - \sum_{j=0}^{i-1} x_{n-j} \cdot a_{n-i, n-j}^*) / a_{n-i, n-i}^* \quad (167)$$

für $i = 1$ bis $n-1$

Die Transformation erfolgt in $n-1$ Schritten. Im k -ten Schritt lauten die Gleichungen:

$$a_{i,j} := a_{i,j} - (a_{i,k} \cdot a_{k,j}) / a_{k,k} \quad (168)$$

$$b_i := b_i - (a_{i,k} \cdot b_k) / a_{k,k} \quad (169)$$

i und $j > k$.

Es hat sich als günstig für die numerische Stabilität des Verfahrens herausgestellt, die $a_{k,k}$ als möglichst große Elemente zu wählen [23].

Das betragsmäßig größte Element einer Matrixzeile heißt das Zeilenpivotelement, das betragsmäßig größte Element einer Matrixspalte das größte Spaltenpivotelement. Das Spalten- und Zeilenpivotelement - kurz das Pivotelement - ist das betragsmäßig größte Element einer Matrix.

Beim angewendeten Rechenverfahren wird nun in jedem Eliminationsschritt das Pivotelement der Restmatrix bestimmt und durch Zeilen- und Spaltentausch in die gewünschte Position gebracht. Dabei ist zu beachten: Zeilenvertauschen in der Matrix muß mit einem Zeilentausch im Vektor der rechten Seite einhergehen, Spaltentausch in der Matrix ist gekoppelt mit dem Vertauschen der Komponenten des Lösungsvektors. Ein Beispiel soll dies deutlich machen:

Die Schreibweise

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \end{bmatrix} \quad (170)$$

bedeutet

$$\begin{aligned} a_{11} \cdot x_1 + a_{12} \cdot x_2 &= b_1 \\ a_{21} \cdot x_1 + a_{22} \cdot x_2 &= b_2 \end{aligned} \quad (171)$$

Vertauschen der Zeilen führt zu

$$\begin{bmatrix} a_{21} & a_{22} \\ a_{11} & a_{12} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_2 \\ b_1 \end{bmatrix} ; \quad (172)$$

das bedeutet

$$\begin{aligned} a_{21} \cdot x_1 + a_{22} \cdot x_2 &= b_2 \\ a_{11} \cdot x_1 + a_{12} \cdot x_2 &= b_1 \end{aligned} \quad (173)$$

und stimmt mit (171) überein.

Vertauschen der Spalten führt zu

$$\begin{bmatrix} a_{12} & a_{11} \\ a_{22} & a_{21} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_2 \\ x_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \end{bmatrix} ; \quad (174)$$

das bedeutet

$$\begin{aligned} a_{12} \cdot x_2 + a_{11} \cdot x_1 &= b_1 \\ a_{22} \cdot x_2 + a_{21} \cdot x_1 &= b_2 \end{aligned} \quad (175)$$

und stimmt mit (171) überein.

Da der Vektor der gesuchten Größen bei der Matrixschreibweise nicht in die Transformation eingeht, sondern erst beim Lösen der Dreiecksmatrix eine Rolle spielt, muß man sich bei jedem Spaltentausch in einem Hilfsvektor die Stellung der gesuchten Größen merken.

Ein Beispiel soll dies veranschaulichen:

Zu Lösen ist das System

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{bmatrix} \quad (176)$$

Der Hilfsvektor h wird besetzt

$$h(i) = i, \quad i = 1, 2, 3 \quad (177)$$

Das betragsmäßig größte Matricelement sei a_{33} ; dann sind ein Zeilentauch ($1 \leftrightarrow 3$) und ein Spaltentausch ($1 \leftrightarrow 3$) nötig. Parallel zum Spaltentausch findet der Zeilentauch im Hilfsvektor statt, der dann so besetzt ist:

$$h(1) = 3, \quad h(2) = 2, \quad h(3) = 1.$$

In der Restmatrix sei a_{23} das größte Matricelement; dann ist ein Spaltentausch nötig ($2 \leftrightarrow 3$), parallel dazu der entsprechende Zeilentauch des Hilfsvektors, der dann folgende Gestalt hat:

$$h(1) = 3, \quad h(2) = 1, \quad h(3) = 2.$$

Das Gleichungssystem hat jetzt die Form

$$\begin{bmatrix} a_{11}^* & a_{12}^* & a_{13}^* \\ & a_{22}^* & a_{23}^* \\ & & a_{33}^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_3 \\ x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_1^* \\ b_2^* \\ b_3^* \end{bmatrix} \quad (178)$$

Die Indices des Lösungsvektors sind gespeichert im Hilfsvektor, so daß in der Formel zur Berechnung der x_i nur der Index durch den entsprechenden Platz des Hilfsvektors ersetzt werden muß:

$$x_{h(n)} = b_n / a_{n,n} \quad (179)$$

$$x_{h(n-1)} = (b_{n-1} - \sum_{j=0}^{i-1} x_{h(n-j)} \cdot a_{n-1,n-j}) / a_{n-1,n-1} \quad (180)$$

3.1.1.7. Startvektor überwiegend aus dem Funktionsansatz selbst

Der in 3.1.1.5. beschriebene Startvektor in Verbindung mit der Gauß-Elimination als Rechenverfahren zeigte zwar bei theoretischen Kurven gutes Konvergenzverhalten, konnte aber gerade bezüglich praktischer Titrationsdaten nicht voll befriedigen; deshalb wird nach weiteren Verbesserungen des Startvektors gesucht.

Eine Möglichkeit, die jedoch zu keiner Verbesserung führt, sei nur am Rande erwähnt:

Der Funktionsansatz

$$F(x) = B(4) \cdot \text{Arsh}[B(3) \cdot (x - B(1))] + B(2) \quad (181)$$

geht für große $x - B(1)$ über in

$$F(x) \approx B(4) \cdot \ln[2 B(3) \cdot (x - B(1))] + B(2) ; \quad (182)$$

über mehrere Wertepaare summiert und aufgelöst nach $B(3)$ ergibt sich

$$B(3) = \exp \left[\frac{E}{\sum_{i=A} (y_i - B(2)) / 0.45 - \frac{E}{\sum_{i=A} \ln(2(x_i - B(1)))}} \right] / (E - A + 1) \quad (183)$$

A wird mit J2 (siehe 2.1.2.3.) besetzt und E wird beginnend mit $E = J2$ schrittweise heraufgesetzt. Ändert sich der aktuelle Wert von $B(3)$ um weniger als 4 % gegenüber dem vorangegangenen oder ist $E = n$, so gilt $B(3)$ als Startwert.

Eine weitere Möglichkeit ist die Bestimmung des Startvektors durch den Funktionsansatz selbst, wobei jedoch $B(4)$ weiterhin mit dem Wert 0.45, $B(5)$ mit dem Wert Null belegt sein sollen.

Drei Bestimmungsgleichungen sind nötig; sie werden erhalten aus den vier Wertepaaren, die dem größten Differenzquotienten benachbart sind:

$$y(J2 - 2) = 0.45 \cdot \text{Arsh}[B(3) \cdot (x(J2 - 2) - B(1))] + B(2) \quad (184)$$

$$y(J2 - 1) = 0.45 \cdot \text{Arsh}[B(3) \cdot (x(J2 - 1) - B(1))] + B(2) \quad (185)$$

$$y(J2) = 0.45 \cdot \text{Arsh}[B(3) \cdot (x(J2) - B(1))] + B(2) \quad (186)$$

$$y(J2 + 1) = 0.45 \cdot \text{Arsh}[B(3) \cdot (x(J2 + 1) - B(1))] + B(2) . \quad (187)$$

Weil der erwartete Wendepunkt ($B(1)$) zwischen $x(J2 - 1)$ und $x(J2)$ liegt, darf man sich nicht auf drei dieser Gleichungen beschränken, da dann ein Ast überbewertet und $B(1)$ möglicherweise stark verfälscht würde.

Dadurch ergibt sich eine Schwierigkeit: Bei Benutzen aller vier Gleichungen handelt es sich um ein überbestimmtes Gleichungssystem, zu dessen Lösung über Minimisierung der Fehlerquadratsumme wieder ein Startvektor erforderlich wäre; dieser soll aber gerade erst erstellt werden.

Zur Lösung dieses Problems bietet sich ein schrittweises Vorgehen an: Die gesuchten Größen werden zuerst aus den Gleichungen (184) - (186) bestimmt, anschließend aus den Gleichungen (185) - (187). Die Mittelwerte dieser beiden Rechnungen stellen dann die Komponenten des gesuchten Startvektors dar.

Zur Vereinfachung der Rechnung wird eine Abszissentransformation durchgeführt:

$$\mathbf{x}^T := \mathbf{x} - \mathbf{x}(J2 - 2) \quad . \quad (188)$$

Damit haben die Gleichungen (184) - (186) folgende Form:

$$(y(J2 - 2) - B(2))/0.45 = \text{Arsh} (B(3) \cdot (0 - B(1))) \quad (189)$$

$$(y(J2 - 1) - B(2))/0.45 = \text{Arsh} (B(3) \cdot (DX - B(1))) \quad (190)$$

$$(y(J2) - B(2))/0.45 = \text{Arsh} (B(3) \cdot (2DX - B(1))) \quad , \quad (191)$$

Durch Umformen erhält man

$$\text{sh} ((y(J2 - 2) - B(2)) / 0.45) = -B(1) \cdot B(3) \quad (192)$$

$$\text{sh} ((y(J2 - 1) - B(2)) / 0.45) = -B(1) \cdot B(3) + DX \cdot B(3) \quad (193)$$

$$\text{sh} ((y(J2) - B(2)) / 0.45) = -B(1) \cdot B(3) + 2 DX \cdot B(3) \quad (194)$$

Durch Subtraktion (192) von (193) und (193) von (194) erhält man

$$\text{sh} ((y(J2 - 1) - B(2))/0.45) - \text{sh} ((y(J2 - 2) - B(2))/0.45) = DX \cdot B(3) \quad (195)$$

$$\text{sh} ((y(J2) - B(2))/0.45) - \text{sh} ((y(J2 - 1) - B(2))/0.45) = DX \cdot B(3) \quad (196)$$

und daraus durch Gleichsetzen

$$\begin{aligned} \text{sh} ((y(J2) - B(2))/0.45) - 2 \text{sh} ((y(J2 - 1) - B(2))/0.45) + \text{sh} ((y(J2 - 2) \\ - B(2))/0.45) = 0 \quad . \end{aligned} \quad (197)$$

Diese Bestimmungsgleichung für $B(2)$ ist nicht direkt lösbar; schreibt man sie in etwas anderer Form

$$\begin{aligned} h(B(2)) = \text{sh} ((y(J2) - B(2))/0.45) - 2 \text{sh} ((y(J2 - 1) - B(2))/0.45) + \text{sh} ((y(J2 - 2) \\ - B(2))/0.45) = 0 \end{aligned} \quad (198)$$

wird deutlich, daß es sich bei dem zu lösenden Problem um eine Nullstellensuche der so beschriebenen Funktion $h(B(2))$ handelt. Sie läßt sich iterativ nach dem Verfahren von Newton-Raphson durchführen (siehe 2.1.2.3.) [42].

In der $(i+1)$ -ten Näherung wird $B(2)$ berechnet nach

$$B(2)_{i+1} = B(2)_i - h(B(2)_i) / h'(B(2)_i) \quad (199)$$

Die erste Ableitung der Funktion $h(B(2))$ nach $B(2)$ lautet

$$h'(B(2)) = (2 \operatorname{ch}((y(J2-1) - B(2))/0.45) - \operatorname{ch}((y(J2) - B(2))/0.45)) - \operatorname{sh}((y(J2) - B(2))/0.45)) / 0.45 \quad (200)$$

Um schnelle Konvergenz dieser Iteration zu erreichen, soll der Anfangswert für $B(2)$, $B(2)_0$, möglichst genau sein; er wird zunächst aus den vier zum größten Differenzenquotienten benachbarten Ordinatenwerten gebildet:

$$B(2)_0 = (y(J2-2) + y(J2-1) + y(J2) + y(J2+1))/4 ; \quad (201)$$

dann wird berücksichtigt, ob der zu erwartende Wendepunkt sehr nah an einer Stützstelle liegt. In diesem Fall wird $B(2)_0$ zwar den Trend angeben, jedoch relativ stark vom Endwert abweichen (s. Abb.32).

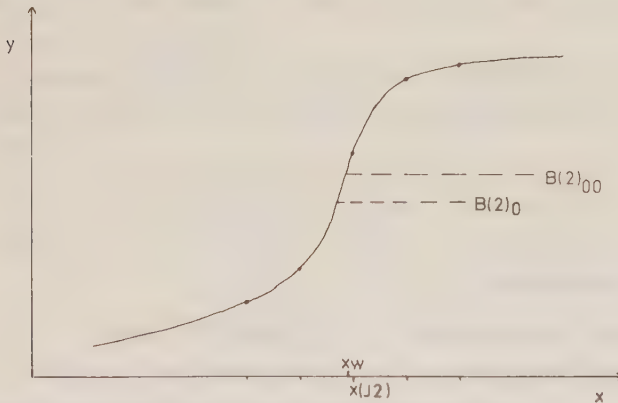


Abb.32: Berechnung von $B(2)_0$ aus Ordinatenwerten: Die 1. Näherung $\sum_{i=-2}^{+1} y(J2+i)/4$ liefert $B(2)_0$; durch Hinzunahme von $y(J2+2)$ wird der verbesserte Wert $B(2)_{00}$ erhalten.

Um dies zu berücksichtigen, werden die Differenzen von $B(2)_0$ zu den links und rechts benachbarten Ordinaten verglichen. Ist eine der Differenzen bedeutend größer als die andere, wird von der Seite, zu der die kleinere Differenz auftritt,

die Ordinate eines weiteren benachbarten Wertepaares bei der Bildung von $B(2)$ berücksichtigt:

$$Q = y(J2) - B(2)_0 \quad (202)$$

$$P = B(2)_0 - y(J2-1) \quad (203)$$

$$Q/P < 0.5 = B(2)_{00} = (4 B(2)_0 + y(J2+2)) / 5 \quad (204)$$

$$P/Q < 0.5 = B(2)_{00} = (4 B(2)_0 + y(J2-3)) / 5 \quad (205)$$

$$2 > Q/P > 0.5 = B(2)_{00} = B(2)_0 \quad (206)$$

Mit diesem Wert als Startwert ist Konvergenz des Newton-Raphson-Verfahrens nach sehr wenigen Iterationen zu erreichen. Nun können die Größen $B(3)$ (aus (195)) und $B(1)$ (aus (192)) bestimmt werden. Die Größe $B(1)$ ist als einzige von der Abszisse abhängig, sie muß also noch der rückläufigen Abszissentransformation unterworfen werden:

$$B(1) := B(1)^T + x(J2-2) \quad (207)$$

Die Bestimmung der Größen $B(1)$ bis $B(3)$ aus den Gleichungen (185) - (187) erfolgt in gleicher Weise wie die aus den Gleichungen (184) - (186); abweichend davon wird als Startwert für die Iteration nach Newton-Raphson zur Berechnung von $B(2)$ das Ergebnis aus der ersten Rechnung benutzt.

Eine Vereinfachung dieses Verfahrens zur Bestimmung des Startvektors besteht darin, zu seiner Berechnung nur noch drei Bestimmungsgleichungen zu verwenden, diese aber gezielt aus den vier angegebenen ((184)-(187)) auszuwählen.

Die Wahl erfolgt in der Weise, daß über ein Polynom 3. Grades (siehe 2.1.2.3.) der Wendepunkt näherungsweise bestimmt wird. Der Datenpunkt, dem der Wendepunkt am nächsten liegt, sei der mittlere der in den Bestimmungsgleichungen verwendeten Datenpunkte; die Indices der verwendeten Wertepaare ergeben sich also zu

$$J2 - 1, J2, J2 + 1 \quad \text{für } x(J2) - x_w \geq x_w - x(J2-1), \quad (208)$$

$$J2 - 2, J2 - 1, J2 \quad \text{für } x(J2) - x_w < x_w - x(J2-1). \quad (209)$$

Da dieses Verfahren zur Bestimmung des Startvektors rechnerisch weniger aufwendig ist als das vorgenannte, die Ergebnisse bezüglich des Konvergenzverhaltens nahezu gleich sind, wird ihm der Vorzug eingeräumt. Rechnungen an theoretischen

Datensätzen führen zwar meist sicher zur Konvergenz, in einigen Fällen ist die zu lösende Matrix jedoch so ungünstig aufgebaut, daß das Gauß'sche Eliminationsverfahren mit doppelter Pivotsuche versagt: Diagonalelemente, die im Eliminationsprozeß im Nenner auftreten, werden innerhalb der Rechnergenauigkeit zu Null. Auch ein Bibliotheksprogramm des RZ Marburg, das ebenfalls dem Gauß-Algorithmus folgt, jedoch mit doppelter Zahlengenauigkeit arbeitet, bringt wenig Verbesserung. Deshalb wird im folgenden auf ein Rechenverfahren zurückgegriffen, das auch relativ schlecht konditionierte Gleichungssysteme lösen kann. Durch eigene Weiterentwicklung des Verfahrens wird es dann möglich, die zur Diskussion stehende Matrix einfach und sicher zu lösen.

3.1.1.8. Cholesky-Zerlegung

Eine quadratische Matrix A heißt symmetrisch, wenn uneingeschränkt gilt:

$$a_{i,j} = a_{j,i} \quad (210)$$

Ein lineares Gleichungssystem, das durch eine solche Matrix beschrieben ist, läßt sich mit Hilfe der Cholesky-Zerlegung sehr einfach lösen [43]. Da es sich im untersuchten Fall, bedingt durch Fehlerausgleichsrechnung, immer um eine symmetrische Matrix handelt (s. Abb.29), ist das Verfahren anwendbar.

Im folgenden wird die Cholesky-Zerlegung in der einfachen Form [43] referriert.

Die Matrix A wird dargestellt durch das Produkt einer unteren Dreiecksmatrix L mit ihrer Transponierten L^T :

(Die Transponierte einer Matrix ist die an der von links oben nach rechts unten führenden Diagonalen gespiegelte Matrix)

$$L \cdot L^T = A, \quad (211)$$

$$\begin{bmatrix} l_{11} & & & \\ l_{21} & l_{22} & & \\ l_{31} & l_{32} & l_{33} & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} l_{11} & l_{21} & l_{31} \\ & l_{22} & l_{32} \\ & & l_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix}$$

Nach den Regeln der Matrixmultiplikation [46],

$$d_{i,j} = \sum_{k=1}^n b_{ik} \cdot c_{kj} \quad \text{für } B \cdot C = D, \quad (212)$$

ergeben sich für die obige Gleichung die Beziehungen

$$\begin{aligned}
 a_{11} &= l_{11} \cdot l_{11} \\
 a_{21} &= l_{11} \cdot l_{21} \\
 a_{31} &= l_{11} \cdot l_{31} \\
 a_{i1} &= l_{11} \cdot l_{i1} \\
 a_{22} &= l_{22} \cdot l_{22} + l_{21} \cdot l_{21} \\
 a_{32} &= l_{22} \cdot l_{32} + l_{21} \cdot l_{11} \\
 a_{i2} &= l_{22} \cdot l_{i2} + l_{21} \cdot l_{i1} \\
 a_{33} &= l_{33} \cdot l_{33} + l_{32} \cdot l_{32} + l_{31} \cdot l_{31} \\
 a_{ii} &= l_{ii} \cdot l_{ii} + \sum_{k=1}^{i-1} l_{ik} \cdot l_{ik}
 \end{aligned}$$

Daraus kann man durch Analogieschluß die Formeln zur Berechnung der Elemente der L-Matrix aufstellen:

$$l_{ii} = (a_{ii} - \sum_{k=1}^{i-1} l_{ik}^2)^{1/2} \quad (213)$$

$$l_{ij} = (a_{ij} - \sum_{k=1}^{j-1} l_{ik} \cdot l_{jk}) / l_{jj} \quad (214)$$

Die Lösung des Gleichungssystems

$$Ax = L \cdot L^T x = b \quad (215)$$

erfolgt in zwei Schritten. Im ersten wird

$$y = L^T x \quad (216)$$

gesetzt und das auf diese Weise reduzierte System

$$Ly = b \quad (217)$$

durch sogenannte Vorwärtselimination gelöst:

$$\begin{bmatrix} l_{11} \\ l_{21} & l_{22} \\ l_{31} & l_{32} & l_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{bmatrix}$$

$$y_1 = b_1 / l_{11}$$

$$y_2 = (b_2 - l_{21} \cdot y_1) / l_{22}$$

$$y_3 = (b_3 - l_{31} \cdot y_1 - l_{32} \cdot y_2) / l_{33}$$

$$y_i = (b_i - \sum_{k=1}^{i-1} l_{ik} \cdot y_k) / l_{ii} ; \quad (218)$$

im zweiten Schritt ist dann das System

$$L^T x = y \quad (219)$$

durch sogenannte Rückwärtselimination zu lösen:

$$\begin{bmatrix} l_{n-2,n-2} & l_{n-1,n-2} & l_{n,n-2} \\ & l_{n-1,n-1} & l_{n,n-1} \\ & & l_{n,n} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_{n-2} \\ x_{n-1} \\ x_{n,n} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y_{n-2} \\ y_{n-1} \\ y_n \end{bmatrix}$$

$$x_n = y_n / l_{n,n}$$

$$x_{n-1} = (y_{n-1} - l_{n,n-1} \cdot x_n) / l_{n-1,n-1}$$

$$x_{n-2} = (y_{n-2} - l_{n,n-2} \cdot x_n - l_{n-1,n-2} \cdot x_{n-1}) / l_{n-2,n-2}$$

$$x_{n-i} = (y_{n-i} - \sum_{k=0}^{i-1} l_{n-k,n-i} \cdot x_{n-k}) / l_{n-i,n-i} \quad (220)$$

Die numerische Stabilität des Cholesky-Verfahrens liegt auf der Hand: Durch das Wurzelziehen werden die Diagonalelemente, die bei der Elimination im Nenner stehen, nivelliert: Sind sie kleiner als Null, werden sie vergrößert, sind sie größer als Null, werden sie verkleinert. (Beispiel: $a_{11} = 10^{-4} \Rightarrow l_{11} = 10^{-2}$, $a_{11} = 10^4 \Rightarrow l_{11} = 10^2$.)

Die meisten Autoren beschränken die Anwendung der Cholesky-Zerlegung auf positiv definite Matrizen [43]; diese haben unter anderem die Eigenschaft, bei der Bildung der l_{ii} nur auf reelle Wurzeln zu führen. Bei der zur Diskussion stehenden Matrix (s. Abb. 29) ist diese Eigenschaft jedoch nicht garantiert. In [25] ist eine Erweiterung auf nicht positiv definite Matrizen angegeben, die jedoch wegen der vielen logischen Abfragen dazu anregt, nach einer für die Auswertung mit Hilfe von Computern geeigneteren Lösung zu suchen.

Im folgenden ist der gefundene Lösungsweg erläutert:

Es wird ein Hilfsvektor der Länge n (bei einer $n \cdot n$ -Matrix) geschaffen, $R(n)$,

dergestalt, daß gilt

$$\begin{aligned} R(i) &= 1 \quad \text{für } l_{ii}^2 > 0 \quad \text{und} \\ R(i) &= -1 \quad \text{für } l_{ii}^2 < 0 ; \end{aligned} \quad (221)$$

die Formeln zur Berechnung der Elemente von L lauten

$$l_{ii} = \text{abs} \left(a_{ii} - \sum_{k=1}^{i-1} l_{ik}^2 \cdot R(k) \right)^{1/2} \quad (222)$$

$$l_{ij} = \left(a_{ij} - \sum_{k=1}^{j-1} l_{ik} \cdot l_{jk} \cdot R(k) \right) / l_{jj} . \quad (223)$$

Begründung: Ist $l_{ii}^2 < 0$, so ist l_{ii} imaginär, damit auch alle l_{ji} ; in der Berechnungsformel für die l_{ij} steht der Ausdruck l_{ik}^2 ; ist l_{ik} imaginär, so ist l_{ik}^2 das Quadrat der Zahlenwerte der l_{ik} (ohne das imaginäre i) multipliziert mit -1 (Quadrat des imaginären i). In der Berechnungsformel für die l_{ij} steht der Ausdruck $l_{ik} \cdot l_{jk}$; da es von dem zweiten Index in l_{ij} abhängig ist, ob das Element imaginär ist, können l_{ik} und l_{jk} nur gleichzeitig imaginär werden; deshalb gilt dasselbe wie für die l_{ii} .

Im folgenden ist zu berücksichtigen, daß diese l_{ii} das imaginäre i im Zähler, die l_{ij} es aber im Nenner führen.

Die Formel zur Berechnung der y_i lautet

$$y_i = \left(b_i - \sum_{k=1}^{i-1} l_{ik} \cdot y_k \cdot R(k) \right) / l_{ii} . \quad (224)$$

Begründung: y_i wird dann imaginär, wenn l_{ii} imaginär ist; y_i führt das imaginäre i im Nenner. Ist y_i imaginär, so auch l_{ji} (wegen l_{ii} imaginär), wobei das imaginäre i im Nenner steht. Folglich gilt für das Produkt $l_{ik} \cdot y_k$ das Gleiche wie für l_{ii}^2 (siehe oben).

Die Formel zur Berechnung der x_i lautet

$$x_{n-i} = R(n-i) \cdot \left(y_{n-i} - \sum_{k=0}^{i-1} x_{n-k} \cdot l_{n-k, n-i} \right) / l_{n-i, n-i} \quad (225)$$

Begründung: Ist y_{n-i} imaginär, so auch $l_{n-i, n-i}$ und $l_{n-k, n-i}$ (s.o.); y_{n-i} und $l_{n-k, n-i}$ führen das imaginäre i im Nenner, $l_{n-i, n-i}$ führt es im Zähler, so daß Ausklammern den Ausdruck $i \cdot i = -1$ ergibt.

Ein Beispiel möge das Lösungsverfahren erläutern:

Zu lösen ist das Gleichungssystem

$$-x_1 + x_2 - 2x_3 = -2$$

$$x_1 + 4x_3 = 5$$

$$-2x_1 + 4x_2 - x_3 = 1 ;$$

in Matrixschreibweise

$$\begin{bmatrix} -1 & 1 & -2 \\ 1 & 0 & 4 \\ -2 & 4 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -2 \\ 5 \\ 1 \end{bmatrix}$$

Daraus erhält man nach den Formeln (221) - (223)

$$l_{11} = 1 \quad R(1) = -1$$

$$l_{21} = 1$$

$$l_{31} = -2$$

$$l_{22} = \text{abs} (0 - 1^2 \cdot (-1))^{1/2} = 1 \quad , \quad R(2) = 1$$

$$l_{32} = (4 - 1 \cdot (-2) \cdot (-1)) / 1 = 2$$

$$l_{33} = \text{abs} (-1 - (-2)^2 \cdot (-1) - 2^2 \cdot (1))^{1/2} = 1 ; \quad R(3) = -1 ,$$

und nach den Formeln (224) - (225)

$$y_1 = -2$$

$$y_2 = (5 - 1 \cdot (-2) \cdot (-1)) / 1 = 3$$

$$y_3 = (1 - (-2) \cdot (-1) \cdot (-2) - 2 \cdot 3 \cdot 1) / 1 = -1$$

$$x_3 = (-1) \cdot (-1) / 1 = 1$$

$$x_2 = (3 - 1 \cdot 2) / 1 \cdot 1 = 1$$

$$x_1 = (-1) \cdot (-2 - 1 \cdot (-2)) - 1 \cdot 1 / 1 = 1$$

Einsetzen in die Ausgangsgleichungen zeigt die Richtigkeit des Lösungsvektors:

$$-1 + 1 - 2 = -2 \quad \hat{=} \quad -2 = -2$$

$$1 + 4 = 5 \quad \hat{=} \quad 5 = 5$$

$$-2 + 4 - 1 = 1 \quad \hat{=} \quad 1 = 1$$

3.1.1.9. Ergebnisse

Mit Hilfe dieses Rechenverfahrens und dem weiter oben erläuterten Startvektor aus 3.1.1.7. ist eine zuverlässige Konvergenz in wenigen Schritten zu erreichen, sowohl bei theoretischen als auch einer Vielzahl untersuchter praktischer Titrationskurven.

Abweichend von der Wertepaarauswahl in 3.1.1.3. wurde bei den nachfolgenden Rechnungen so verfahren, daß als Symmetriemittelpunkt die Stützstelle gewählt wurde, die der Größe $B(1)_0$ aus dem Startvektor am nächsten kommt; so ergeben sich für die untere Indexgrenze $K1$ und die obere $K2$:

$$\begin{aligned} K1 &= J2 - LZ0 \quad \text{für } x(J2) - B(1)_0 \leq DX/2 \\ &= J2 - 1 - LZ0 \quad \text{für } B(1)_0 - x(J2-1) < DX/2 \end{aligned} \quad (226)$$

$$\begin{aligned} K2 &= J2 + LZ0 \quad \text{für } x(J2) - B(1)_0 < DX/2 \\ &= J2 - 1 + LZ0 \quad \text{für } B(1)_0 - x(J2-1) \leq DX/2 \end{aligned} \quad , \quad (227)$$

bei Verwendung von $2 \cdot LZ0 + 1$ Wertepaaren für die Ausgleichsrechnung.

Die Auswertung theoretischer potentiometrischer Titrationsdaten ergibt für die prozentuale Abweichung ($ABW\%$) des gefundenen Wendepunktes vom Äquivalenzpunkt ($VE = 100\%$) folgende Zusammenhänge:

- 1) $ABW\%$ ist abhängig von der Lage des Äquivalenzpunktes bezüglich der benachbarten Stützstellen; zwei Beispiele sind in den Abbildungen 33 und 34 zeichnerisch dargestellt (weitere siehe Tab. 36-40, im Anhang).
- 2) $ABW\%$ ist abhängig vom pK -Wert; (s. Abb.35 und Tab. 36-40, im Anhang).
- 3) $ABW\%$ ist abhängig von der Vorlagekonzentration; (s. Abb.36 und Tab. 41-46, im Anhang).
- 4) $ABW\%$ ist abhängig von der Anzahl der zur Approximation verwendeten Wertepaare; (s. Abb.37 und Tab. 47-50, 37,39, im Anhang).
- 5) $ABW\%$ ist abhängig vom Volumeninkrement; (s. Abb.38,39 und Tab. 51-64, 37,40, im Anhang).

Zur Untersuchung, inwieweit Fehler in den Titrationsdaten in die Berechnung des Wendepunktes der Approximationsfunktion eingehen, wurden die theoretischen

Daten mit Zufallsfehlern bis zum Betrag von 0.02 pH-Einheiten belegt. Das ist mehr, als den tatsächlichen Meßfehlern moderner Geräte entspricht. Wie die Abbildungen 40 bis 42 zeigen, haben die Fehler einen relativ geringen Einfluß auf das Ergebnis, und zwar umso weniger, je mehr Datenpunkte zur Approximation verwendet werden; bei Verwendung von 25 Wertepaaren spielt ein Zufallsfehler obiger Größenordnung in den Daten kaum eine Rolle. Simuliert man an theoretischen Daten die Elektrodenträgheit (siehe 2.1.4.), indem man die y_i (theoret. pH-Werte) folgendermaßen verfälscht

$$y_i := (y_i - y_{i-1}) \cdot 0.99 + y_{i-1} ,$$

so erfährt die prozentuale Abweichung des Wendepunktes vom Äquivalenzpunkt gegenüber unverfälschten Daten eine systematische Verschiebung und wird im Betrag wesentlich größer als die, die man aus mit Zufallsfehlern belegten Daten erhält (s. Abb. 40-42 und Tab. 65-67 im Anhang).

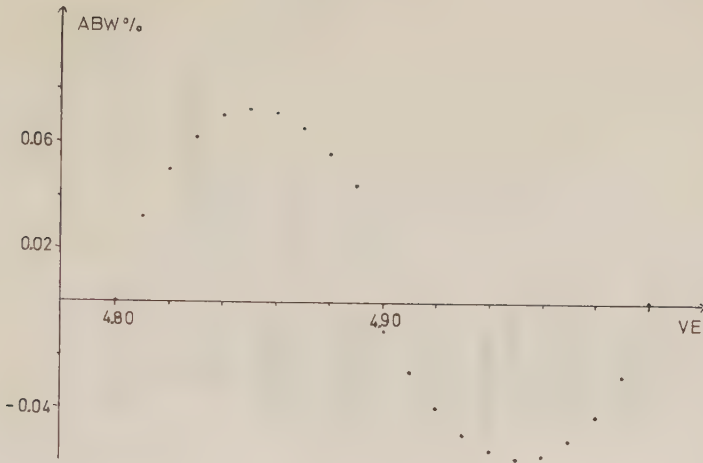


Abb.33: Abweichung in Abhängigkeit von der Lage des Äquivalenzpunktes ;
 $LZ_0 = 6$; $pK_S = 3$; Stützstellen: 4.80, 5.00 ; $Dx = 0.2$;
 $C_R = 0.1$; $V_0 = 5$; $V_A = 30$.

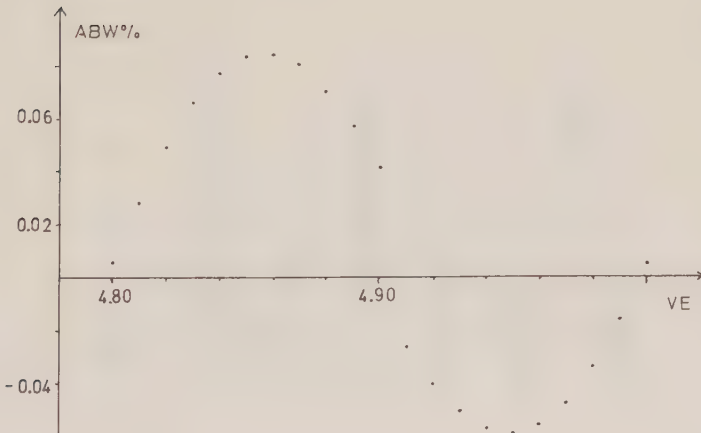


Abb.34: Abweichung in Abhängigkeit von der Lage des Äquivalenzpunktes ;
 $LZ_0 = 6$; $pK_S = 7$; Stützstellen: 4.80, 5.00 ; $Dx = 0.2$; $C_R = 0.1$;
 $V_0 = 5$; $V_A = 30$.



Abb.35: Abweichung in Abhängigkeit vom pK-Wert;
 $LZO = 6$; $C_R = 0.1$; $Dx = 0.2$.

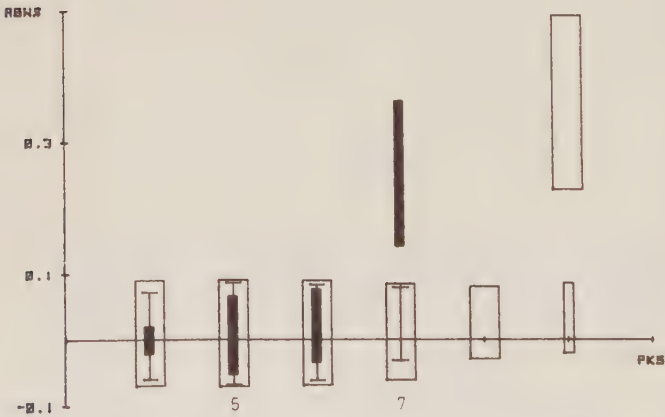


Abb.36: Abweichung in Abhängigkeit vom pK-Wert;
 $\square$: $C_R = 1$; $\square$: $C_R = 0.1$; $\blacksquare$: $C_R = 0.001$; $\square$: $C_R = 0.01$.

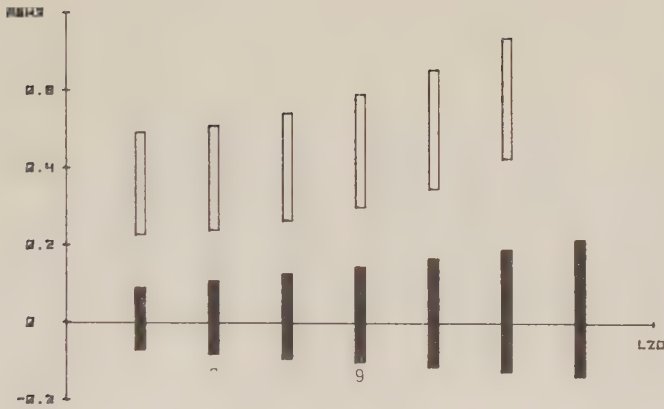


Abb.37: Abweichung in Abhängigkeit von der zur Approximation benutzten Wertepaaranzahl: $2 \cdot LZ0 + 1$;
 ■ : pK_s 5 ; □ : pK_s 9 .

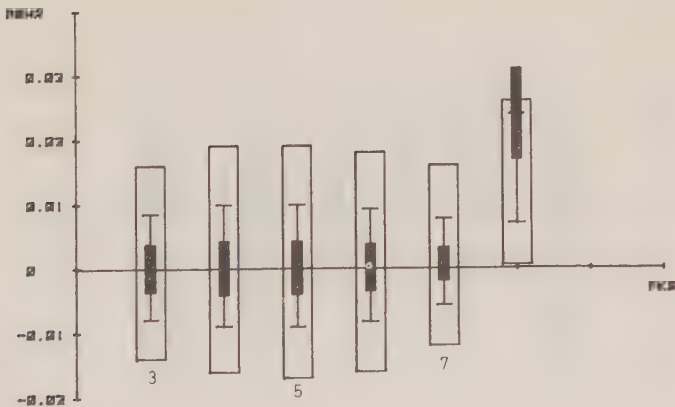


Abb.38: Abweichung in Abhängigkeit vom Volumeninkrement Dx ;
 ■ : $Dx = 0.05$; □ : $Dx = 0.075$; □ : $Dx = 0.1$.

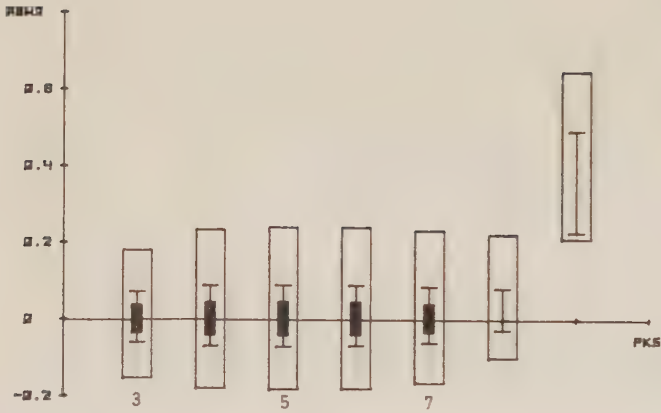


Abb. 39: Abweichung in Abhängigkeit vom Volumeninkrement Dx ;
 ■ : $Dx = 0.15$; ▤ : $Dx = 0.2$; □ : $Dx = 0.3$.

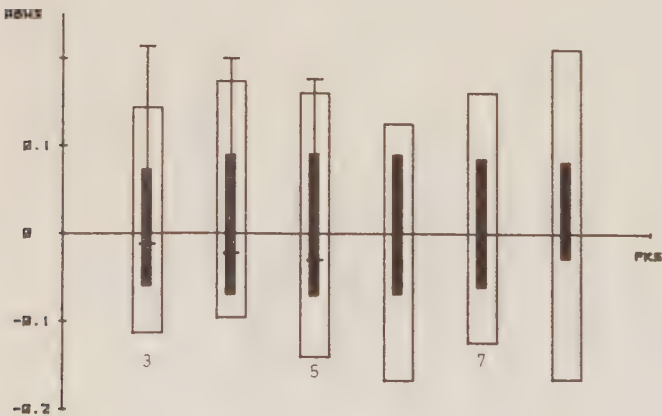


Abb. 40: Abweichung in Abhängigkeit von pK_s ; $LZ0 = 6$.
 ■ : theoretische Daten ; □ : theoretische Daten mit Zufallsfehlern
 belegt (max. 0.02 pH) ; ▤ : theoretische Daten mit Elektrodenfehlern
 belegt.

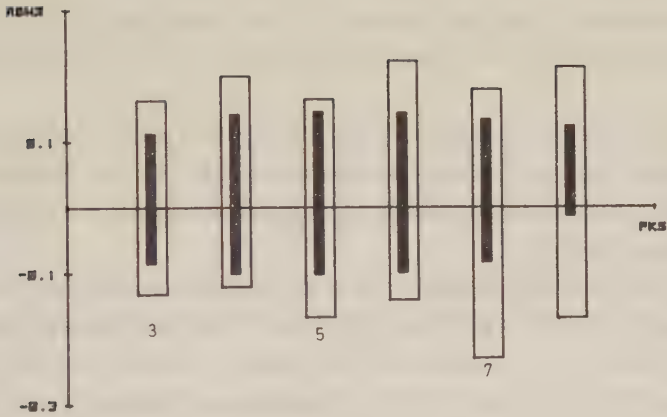


Abb. 41: Abweichung in Abhängigkeit von pK_s ; $LZ0 = 9$.
 ■ : theoretische Daten ; □ : theoretische Daten mit Zufallsfehlern belegt (max. 0.02 pH)

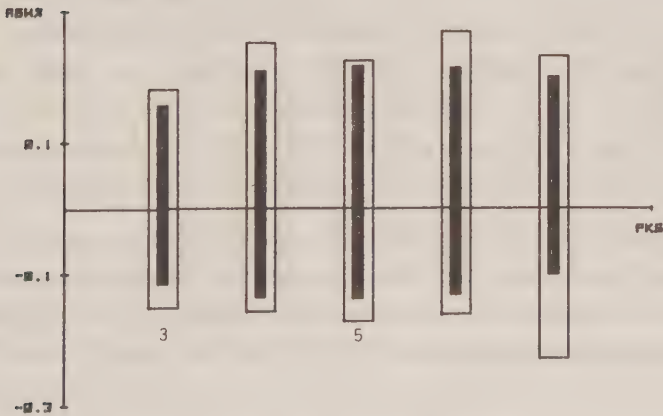


Abb. 42: Abweichung in Abhängigkeit von pK_s ; $LZ0 = 12$.
 ■ : theoretische Daten ; □ : theoretische Daten mit Zufallsfehlern belegt (max. 0.02 pH)

3.1.2. Überleitung

Bis einschließlich pK 8 sind die Ergebnisse, die aus theoretischen und mit Zufallsfehlern belegten theoretischen Titrationsdaten erhalten werden, durchaus zufriedenstellend.

Um beim pK9 einen Verfahrensfehler in der Minimisierung der Fehlerquadratsumme auszuschließen, z.B. das Vorhandensein mehrerer Minima, wird die Funktion der Fehlerquadratsumme in Abhängigkeit vom Wendepunkt untersucht; der Rechenweg nimmt folgenden Verlauf:

Zuerst werden - wie oben beschrieben - über die Minimisierung der Fehlerquadratsumme die Parameter der Arsh-Funktion bestimmt. Dann wird die x-Koordinate des Wendepunktes, $B(1)$, variiert und mit dem vorher erhaltenen Parametervektor als Startvektor das Minimum der Fehlerquadratsumme bezüglich der Parameter $B(2)$ bis $B(5)$ bestimmt; auf diese Weise läßt sich die Fehlerquadratsumme als Funktion von dem einen Parameter $B(1)$ darstellen, da für jeden diskreten Wert von $B(1)$ die Fehlerquadratsumme bezüglich der verbleibenden vier Parameter neu minimiert wird.

Anschaulich interpretieren läßt sich dieses Verfahren an einer Funktion von zwei Veränderlichen $y = f(x, z)$:

Für jeden diskreten Wert von x wird ein senkrechter Schnitt durch die durch x und z beschriebene Ebene gemacht und das Minimum dieses Schnittes gesucht.

Aus der graphischen Darstellung (s. Abb. 43) ist zu entnehmen, daß die Fehlerquadratsumme im untersuchten Bereich nur ein Minimum aufweist und dieses durch das Rechenverfahren zuverlässig gefunden wird. Folglich ist die Abweichung des Wendepunktes vom Äquivalenzpunkt in der Modellfunktion selbst begründet.

Um auch den pK-Wert 9 für Auswertungen mit der Arsh-Funktion zugänglich zu machen, wird einerseits die Modellfunktion in ihrem für die Unsymmetrie verantwortlichen Teil geändert, andererseits wird die Auswahl der zur Approximation verwendeten Wertepaare variiert.

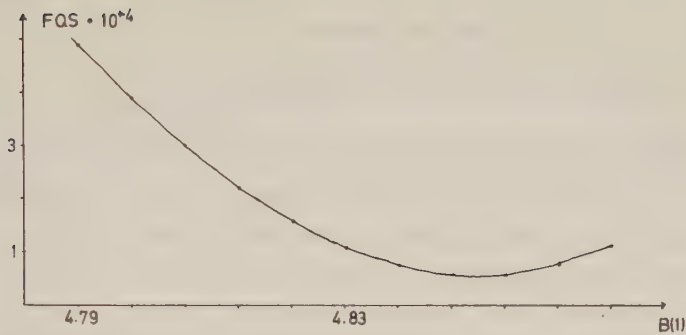


Abb. 43: Fehlerquadratsumme in Abhängigkeit vom Wendepunkt $B(1)$;
 $VE = 4.83$

3.1.3. Die Modellfunktion Arsh 1

Im Ansatz Arsh 0 ist die für die Unsymmetrie der Gesamtfunktion verantwortliche Funktion eine symmetrische; sie wirkt auf beide Äste der Titrationskurve gleich stark ein, jedoch mit unterschiedlichem Vorzeichen:

$$F(x) = f(x) + g(x) \quad (228)$$

$$f(x) = a \cdot \text{Arsh}(x) \quad (229)$$

$$g(x) = b \cdot \text{abs}(x) \quad (230)$$

$$f(-x) = -f(x) \quad (231)$$

$$g(-x) = g(x) \quad (232)$$

$$F(-x) = -f(x) + g(x) = \quad (233)$$

$$F(-x) \neq \pm F(x) \quad (234)$$

Von Vorteil für die Approximation sollte eine Funktion $g(x)$ sein, die auf die beiden Äste der Titration nicht nur von der Richtung, sondern auch vom Betrag her unterschiedlich verzerrend wirkt. Die in Kapitel 3.1. gestellte Forderung $g''(x_w) = 0$ soll erhalten bleiben. Eine einfache Funktion, die diese Bedingungen erfüllt, lautet:

$$g(x) = \begin{cases} B(5) \cdot (x - B(1)) & \text{für } x - B(1) < 0 \\ B(6) \cdot (x - B(1)) & \text{für } x - B(1) > 0 \end{cases} \quad (235)$$

Die Modellfunktion Arsh1 stellt sich in ihrer Gesamtheit dar als

$$F(x) = B(4) \cdot \text{Arsh}(B(3) \cdot (x - B(1))) + B(2) + B(5) \cdot (x - B(1)) + B(6) \cdot (x - B(1)) \quad (236)$$

$$\begin{aligned} \text{mit } B(5) &= 0 & \text{für } x - B(1) > 0 \\ B(6) &= 0 & \text{für } x - B(1) < 0 \end{aligned}$$

Die zur Berechnung des Parametervektors B benötigten partiellen Ableitungen der Funktion nach den Vektorelementen weichen nur in B(1), B(5) und B(6) von denen des Arsh0-Ansatzes ab; die abweichenden partiellen Ableitungen nach B(1), B(5) und B(6) lauten:

$$\frac{\partial F(x)}{\partial B(1)} = -B(3) \cdot B(4) / \sqrt{B(3)^2 \cdot (x - B(1))^2 + 1} - B(5) - B(6) \quad (237)$$

$$\begin{aligned} \text{mit } B(5) &= 0 & [x - B(1) > 0] \\ B(6) &= 0 & [x - B(1) < 0] \end{aligned}$$

$$\frac{\partial F(x)}{\partial B(5)} = \begin{cases} x - B(1) & [x - B(1) < 0] \\ 0 & [x - B(1) \geq 0] \end{cases} \quad (238)$$

$$\frac{\partial F(x)}{\partial B(6)} = \begin{cases} x - B(1) & [x - B(1) > 0] \\ 0 & [x - B(1) \leq 0] \end{cases} \quad (239)$$

Da das Rechenprogramm Arsh0 so angelegt ist, daß durch Einfügen zweier kleiner Unterprogramme ein weiterer Ansatz berechenbar ist, da außerdem in erster Linie interessiert, ob der Ansatz Arsh1 vom Ergebnis her dem Ansatz Arsh0 überlegen ist, wird folgender Rechenweg eingeschlagen:

Mit dem in 3.1.1.7. besprochenen Startvektor wird die Funktion Arsh0 berechnet; die daraus erhaltenen Parameter B(1) bis B(4) dienen als Elemente des Startvektors zur Berechnung von Arsh1. Der Startwert B(6)₀ erhält den Wert B(5)

aus $\text{Arsh } 0$, der Startwert $B(5)_0$ den mit -1 multiplizierten Wert $B(5)$ aus $\text{Arsh } 0$. Mit diesem Startvektor wird - wie erwartet - Konvergenz in wenigen Schritten zuverlässig erreicht. Mit Hilfe einer Konvergenzbeschleunigung lassen sich die für die Berechnung der Parameter der Funktionen $\text{Arsh } 0$ und $\text{Arsh } 1$ insgesamt nötigen Iterationsschritte auf maximal 9 begrenzen:

Da in einigen Fällen ein Oszillieren der Parameter um die erwarteten Endwerte die Konvergenz erheblich verzögert, wird eine entsprechende Bedingung in die Iteration eingebaut, die diese Erscheinung verhindern soll: Die errechnete Verbesserung

$B(k)$ wird mit der aus dem vorherigen Schritt verglichen; ist die betragsmäßig größer als 80 % der vorherigen, wird sie auf eben diesen Betrag mit dem entsprechenden Vorzeichen festgelegt.

Diese Konvergenzbeschleunigung darf jedoch erst nach einer gewissen Anzahl Iterationsschritten (> 3) einsetzen, um bei einem schlechten Startvektor ein Einschwingen der Parameter zu ermöglichen.

Das Ergebnis aus $\text{Arsh } 1$ ist, den eingangs gestellten Überlegungen entsprechend, erheblich besser als aus $\text{Arsh } 0$ (s. Tab. 68-70):

Bei theoretischen Daten ergibt sich unter Verwendung von 13 Wertepaaren ein maximaler Fehler von 0.03 % gegenüber 0.1 % bei $\text{Arsh } 0$. Werden die theoretischen Daten mit Zufallsfehlern belegt (maximal 0.02 pH-Einheiten), so ist die Verbesserung gegenüber $\text{Arsh } 0$ nicht mehr so eminent; die Abweichung der errechneten Wendepunkte ist jedoch kaum noch von der Anzahl der verwendeten Wertepaare abhängig (s. Abb. 44,45; Tab. 68-73).

Beim pK-Wert 9 bringt der Ansatz $\text{Arsh } 1$ zwar eine deutliche Verbesserung gegenüber $\text{Arsh } 0$ (s. Tab. 74), das Ergebnis kann jedoch noch nicht ganz befriedigen.

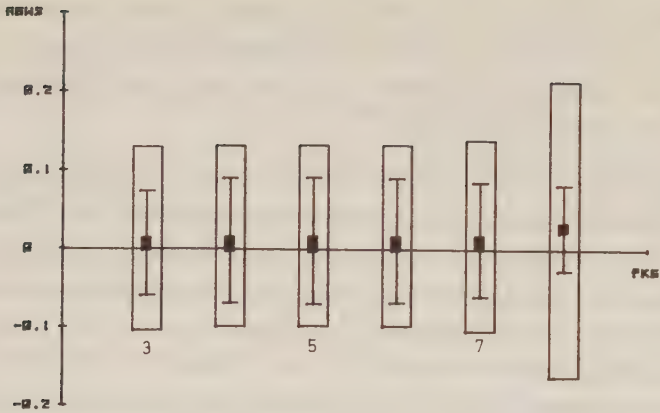


Abb. 44: Abweichung in Abhängigkeit vom pK-Wert.
 $LZ0 = 6$; $Dx = 0.2$; $C_R = 0.1$; $V_0 = 5$; $V_A = 30$.
 $\blacksquare$ = Arsh 1; $\square$ = Arsh 0; $\square$ = Arsh 1 mit Zufallsfehler.

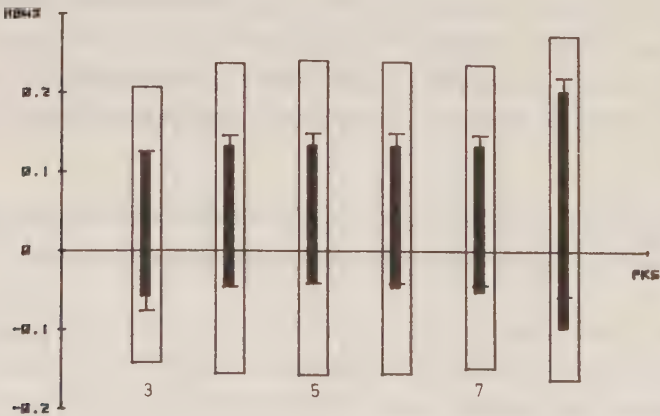


Abb. 45: Abweichung in Abhängigkeit vom pK-Wert.
 $LZ0 = 9$: $\blacksquare$ = Arsh 1; $\square$ = Arsh 0.
 $LZ0 = 12$: $\square$ = Arsh 1.

Alle mit fehlerhaften Daten.

3.1.4. Die Modellfunktion Arsh 2

Die bisher verwendeten Funktionen zur Erzeugung der Unsymmetrie der Titrationskurve haben den Nachteil, daß sie umso stärker verzerrend auf die Arsh-Funktion einwirken, je größer der Abstand zum Wendepunkt ist.

Die Funktion

$$g(x) = \begin{aligned} & B(5) \cdot (x - B(1))^2 && (x - B(1) < 0) \\ & B(6) \cdot (x - B(1))^2 && (x - B(1) > 0) \end{aligned} \quad (240)$$

sollte diesen Nachteil in noch stärkerem Maße aufweisen, was sich auf das Ergebnis auswirken müßte. Wie Rechnungen zeigen (s. Tab.), ist das tatsächlich der Fall.

Bedeutend variabler und ohne obigen Nachteil sollte die folgende Verzerrungsfunktion sein:

$$g(x) = B(5) \cdot (x - B(1)) + B(7) \cdot (x - B(1))^2 + B(6) \cdot (x - B(1)) + B(8) \cdot (x - B(1))^2 \quad (241)$$

$$\begin{aligned} \text{mit } B(5) = B(7) = 0 & \quad \text{für } x - B(1) > 0 \\ B(6) = B(8) = 0 & \quad \text{für } x - B(1) \leq 0 \end{aligned}$$

Damit lautet die Gesamtfunktion:

$$F(x) = B(4) \cdot \text{Arsh}(B(3) \cdot (x - B(1))) + B(2) + B(5) \cdot (x - B(1)) + B(6) \cdot (x - B(1)) + B(7) \cdot (x - B(1))^2 + B(8) \cdot (x - B(1))^2 \quad (242)$$

mit den Nebenbedingungen

$$\begin{aligned} B(5) = B(7) = 0 & \quad \text{für } x - B(1) \geq 0 \\ B(6) = B(8) = 0 & \quad \text{für } x - B(1) \leq 0 \end{aligned}$$

Die partiellen Ableitungen nach den Elementen des Parametervektors B sind teilweise identisch mit denen aus den vorigen Kapiteln: Differentiation nach $B(2)$, $B(3)$ und $B(4)$ (s. Kap. 3.1.1.1.), nach $B(5)$ und $B(6)$ (s. Kap. 3.1.3.).

Die übrigen partiellen Ableitungen lauten :

$$\frac{\partial F(x)}{\partial B(1)} = \frac{-B(3) \cdot B(4)}{\sqrt{B(3)^2 \cdot (x - B(1))^2 + 1}} - B(5) - B(6) - 2 \cdot B(7) \cdot (x - B(1)) - 2 \cdot B(8) \cdot (x - B(1)) \quad (243)$$

mit $B(5) = B(7) = 0$ für $x - B(1) \geq 0$

und $B(6) = B(8) = 0$ für $x - B(1) \leq 0$,

$$\frac{\partial F(x)}{\partial B(7)} = \begin{matrix} (x - B(1))^2 & \text{für } x - B(1) < 0 \\ 0 & \text{für } x - B(1) \geq 0 \end{matrix} \quad (244)$$

$$\frac{\partial F(x)}{\partial B(8)} = \begin{matrix} (x - B(1))^2 & \text{für } x - B(1) > 0 \\ 0 & \text{für } x - B(1) \leq 0 \end{matrix} \quad (245)$$

Der Startvektor für die Rechnung wird wie bei Arsh 1 (s. Kap. 3.1.3.) gebildet; $B(7)_0$ und $B(8)_0$ werden, da über sie keine Vorstellung besteht außer der, daß sie sehr klein sein müssen, mit dem Wert Null besetzt. Das Konvergenzverhalten ist vom pK-Wert 3 bis 8 einwandfrei (maximal 7 Iterationsschritte), beim pK-Wert 9 wird Konvergenz mit 15 Iterationsschritten nicht sicher erreicht. Die Abweichungen der gefundenen Wendepunkte vom vorgegebenen Äquivalenzpunkt sind, wie erwartet, kleiner als die aus Arsh 0 oder Arsh 1: Bei theoretischen Daten ergibt sich unter Verwendung von 13 Wertepaaren ein maximaler Fehler von 0.02 % gegenüber 0.03 % bei Arsh 1 und 0.1 % bei Arsh 0 (s. Abb. 46). Bei Verwendung von bis zu 25 Wertepaaren steigt die prozentuale Abweichung nicht wesentlich.

Werden die theoretischen Daten mit Zufallsfehlern belegt (maximal 0.02 pH-Einheiten), so wird erst bei Verwendung von 25 Wertepaaren ein besseres Ergebnis erzielt als mit Arsh 0 (s. Abb. 47,48), es ist jedoch schlechter als das aus Arsh 1.

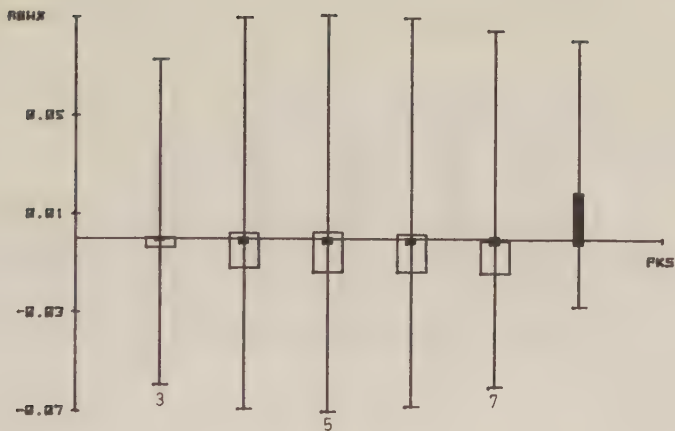


Abb.46: Abweichung in Abhängigkeit vom pK-Wert.

LZ0 = 6 : ■ = Arsh 2; □ = Arsh 0

LZ0 = 12 : □ = Arsh 2.

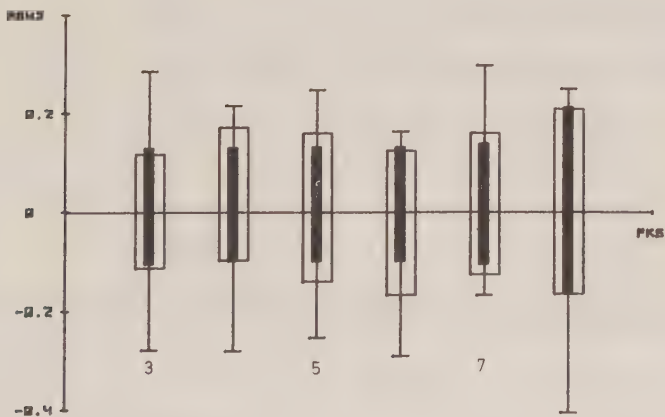


Abb.47: Abweichung in Abhängigkeit vom pK-Wert.

LZ0 = 6 : ■ = Arsh 1; □ = Arsh 0; ▒ = Arsh 2;

alle mit fehlerhaften Daten.

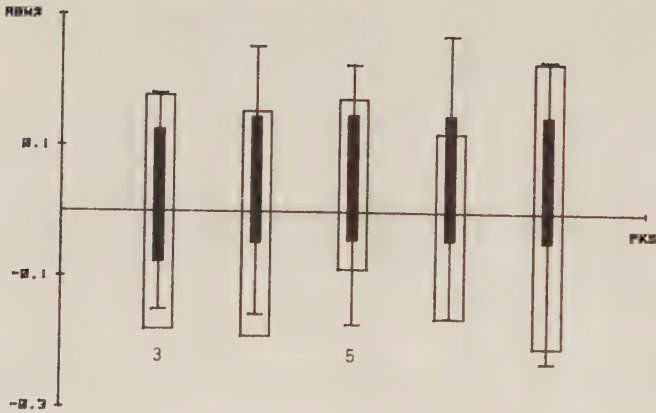


Abb. 48: Abweichung in Abhängigkeit vom pK-Wert.
 $LZ0 = 12$; $\blacksquare$ = Arsh 1; I = Arsh 0; $\square$ = Arsh 2;
 alle mit fehlerhaften Daten.

3.1.5. Die Modellfunktion Arsh 3

Sehr ähnlich der Verzerrungsfunktion in Arsh 2 lautet sie hier:

$$g(x) = B(5) \cdot (x - B(1)) + B(7) \cdot (x - B(1))^3 + B(6) \cdot (x - B(1)) + B(8) \cdot (x - B(1))^3 \quad (246)$$

$$\begin{aligned} \text{mit } B(5) = B(7) = 0 & \quad \text{für } x - B(1) \geq 0 \\ \text{und } B(6) = B(8) = 0 & \quad \text{für } x - B(1) \leq 0. \end{aligned}$$

Die benötigten partiellen Ableitungen lauten:

$$\frac{\partial F(x)}{\partial B(1)} = -B(3) \cdot B(4) / \sqrt{B(3)^2 \cdot (x - B(1))^2 + 1} - B(5) - B(6) - 3 \cdot B(7) \cdot (x - B(1))^2 - 3 \cdot B(8) \cdot (x - B(1))^2 \quad (247)$$

$$\begin{aligned} \text{mit } B(5) = B(7) = 0 & \quad \text{für } x - B(1) \geq 0 \\ \text{und } B(6) = B(8) = 0 & \quad \text{für } x - B(1) \leq 0, \end{aligned}$$

$$\frac{\partial F(x)}{\partial B(7)} = \begin{cases} (x - B(1))^3 & \text{für } x - B(1) < 0 \\ 0 & \text{für } x - B(1) \geq 0, \end{cases} \quad (248)$$

$$\frac{\partial F(x)}{\partial B(8)} = \begin{cases} (x - B(1))^3 & \text{für } x - B(1) > 0 \\ 0 & \text{für } x - B(1) \leq 0; \end{cases} \quad (249)$$

die übrigen sind denen in Arsh 0 bzw. Arsh 1 gleich.

Rechnungen an theoretischen und mit Zufallsfehlern belegten theoretischen Daten ergeben ein ähnliches Bild wie die aus Arsh 2: Mangelhaftes Konvergenzverhalten und große Anfälligkeit gegenüber fehlerhaften Daten beim pK-Wert 9 (s. Abb. 49).

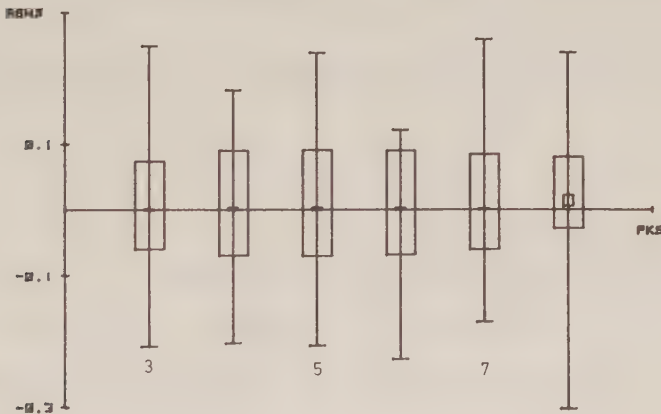


Abb. 49: Abweichung in Abhängigkeit vom pK-Wert.
 LZ0 = 6 ; $\square$ = Arsh 3 ; $\square$ = Arsh 0 ; --- = Arsh 3 mit fehlerhaften Daten.

3.1.6. Die Modellfunktion Arsh 4

Als Verzerrungsfunktion wird verwendet:

$$g(x) = B(5) \cdot ((x - B(1)) / \text{sh}(B(6) \cdot (x - B(1))) - 1/B(6)); \quad (250)$$

sie hat die gewünschte Eigenschaft (s.o.), für große $x - B(1)$ einem Grenzwert zuzustreben, und sie hat am Wendepunkt den Wert Null (s. Abb. 50).

$g(B(1)) = B(5) \cdot (0/0 - 1/B(6))$ ist ein unbestimmter Ausdruck, deshalb erfolgt Grenzwertbildung nach der Regel von de l'Hopital:

$$\begin{aligned} g(B(1)) &= B(5) \cdot \lim_{x \rightarrow B(1)} [(x - B(1)) / (\operatorname{sh}(B(6) \cdot (x - B(1))))] - B(5)/B(6) \\ &= B(5) \cdot \lim_{x \rightarrow B(1)} [1 / \{B(6) \cdot \operatorname{ch}(B(6) \cdot (x - B(1)))\}] - B(5)/B(6) \\ &= B(5) / B(6) - B(5) / B(6) = 0. \end{aligned} \quad (251)$$

Ebenfalls über Grenzwertbildung erfolgt die Berechnung von $g(x \rightarrow \infty)$:

$$\begin{aligned} g(x \rightarrow \infty) &= B(5) \cdot (\lim_{x \rightarrow \infty} [(x - B(1)) / \operatorname{sh}(B(6) \cdot (x - B(1)))] - 1/B(6)) \\ &= B(5) \cdot \lim_{x \rightarrow \infty} [1 / \{B(6) \cdot \operatorname{ch}(B(6) \cdot (x - B(1)))\}] - B(5)/B(6) \\ &= B(5) \cdot 0 - B(5)/B(6) = -B(5)/B(6) \end{aligned} \quad (252)$$

Der Wendepunkt in $B(1)$ bleibt erhalten:

Mit der zweiten Ableitung der Funktion $g(x)$ ($z := x - B(1)$)

$$\begin{aligned} g''(z) &= B(5) \cdot B(6) / \operatorname{sh}^3(B(6) \cdot z) \cdot [2 \cdot B(6) \cdot z \cdot \operatorname{ch}^2(B(6) \cdot z) \\ &\quad - 2 \cdot \operatorname{ch}(B(6) \cdot z) \cdot \operatorname{sh}(B(6) \cdot z) - B(6) \cdot z \cdot \operatorname{sh}^2(B(6) \cdot z)] \end{aligned} \quad (253)$$

ergibt sich die Bedingung für den Wendepunkt zu (s. 3.1. (98))

$$\begin{aligned} -B(3)^3 \cdot B(4) \cdot z \cdot \operatorname{sh}^3(B(6) \cdot z) + \sqrt{(B(3)^2 \cdot z^2 + 1)^3} \cdot B(5) \cdot B(6) \\ \cdot [2 \cdot B(6) \cdot z \cdot \operatorname{ch}^2(B(6) \cdot z) - B(6) \cdot z \cdot \operatorname{sh}^2(B(6) \cdot z) - 2 \cdot \operatorname{sh}(B(6) \cdot z) \\ \cdot \operatorname{ch}(B(6) \cdot z)] = 0 \end{aligned} \quad (254)$$

mit der abkürzenden Schreibweise $q = B(6) \cdot z$ lautet die Bedingung:

$$-B(3)^3 \cdot B(4) / B(6) \cdot q \cdot \operatorname{sh}^3 q + B(5) \cdot B(6) \cdot \sqrt{(B(3)^2 / B(6)^2 \cdot q^2 + 1)^3} \cdot (2q + q \cdot \operatorname{sh}^2 q - \operatorname{sh} 2q) = 0; \quad (255)$$

eine Lösung ist $q = 0$:

$$0 + B(5) \cdot B(6) \cdot (0 + 0 - 0) = 0 \\ 0 = 0;$$

da $q = B(6) \cdot z = B(6) \cdot (x_w - B(1)) = 0$, ergibt sich

$$x_w = B(1). \quad (256)$$

Die Prüfung auf mögliche weitere Wendepunkte soll auf anschaulichem Weg erfolgen: Aus den Abbildungen 50 und 51 ersieht man, daß ein zweiter Wendepunkt auftreten kann, allerdings nur, wenn die Funktionswerte $g(x)$ relativ groß sind gegenüber denen der Arsh-Grundfunktion. Das ist jedoch nicht zu erwarten, da $g(x)$ definitionsgemäß nur zur Verzerrung der Grundfunktion zu einer unsymmetrischen Funktion dienen soll, somit klein gegenüber der Arsh-Funktion sein muß.

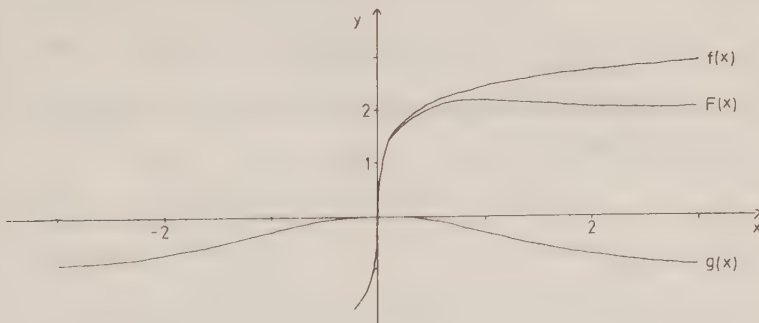


Abb. 50: Addition der Funktionen $f(x)$ und $g(x)$ zu $F(x)$.

$$f(x) = 0.45 \cdot \operatorname{Arsh}(120 \cdot x);$$

$$g(x) = 1.5 \cdot [x / \operatorname{sh}(1.5 \cdot x) - 1/1.5].$$

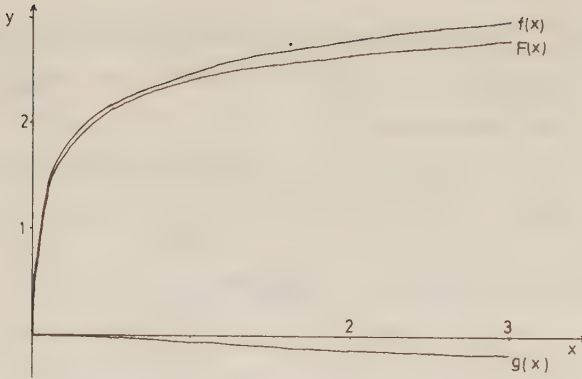


Abb. 51: Addition der Funktionen $f(x)$ und $g(x)$ zu $F(x)$.

$$f(x) = 0.45 \cdot \text{Arsh}(120 \cdot x);$$

$$g(x) = 0.3 \cdot [x/\text{sh}(1.5 \cdot x) - 1/1.5].$$

Der Startvektor wird wie folgt bestimmt:

Die Größen $B(1)$ bis $B(4)$ werden aus dem Parametervektor der Arsh0-Approximation übernommen; $B(6)$ wird sehr grob aus der verschobenen Funktion $g(x)$ bestimmt:

$$g^*(x) = B(6) \cdot (x - B(1)) / \text{sh}(B(6) \cdot (x - B(1))); \quad (257)$$

ist x_1 die Abszisse des letzten verwendeten Stützpunktes, so sei $z_1 = x_1 - B(1)$ und $z_2 = z_1/2$; es wird postuliert

$$g^*(z_2) \approx 2 \cdot g^*(z_1) \quad (\text{s. Abb. 52}); \quad (258)$$

daraus ergibt sich $B(6)_0$:

$$g^*(z_2) \approx 2 \cdot g^*(z_1) = 2 \cdot g^*(2z_2)$$

$$B(6)_0 \cdot z_2 / \text{sh}(B(6)_0 \cdot z_2) = 2 \cdot B(6)_0 \cdot 2z_2 / \text{sh}(2 \cdot B(6)_0 \cdot z_2) \quad (259)$$

Umformen und Kürzen führt zu

$$1/\text{sh}(B(6)_0 \cdot z_2) = 4 / (2 \cdot \text{sh}(B(6)_0 \cdot z_2) \cdot \text{ch}(B(6)_0 \cdot z_2)) \quad (260)$$

$$\text{ch}(B(6)_0 \cdot z_2) - 2 \approx 0 \quad (261)$$

$$\exp(B(6)_0 \cdot z_2) + \exp(-B(6)_0 \cdot z_2) \approx 2 \cdot 2 \quad (262)$$

Vernachlässigung von $\exp(-B(6) \cdot z_2)$ führt zu

$$B(6)_0 \cdot z_2 \approx 2 \cdot \ln 2 \quad (263)$$

$$B(6)_0 \approx 2 \cdot \ln 2 / z_2 ; \quad (264)$$

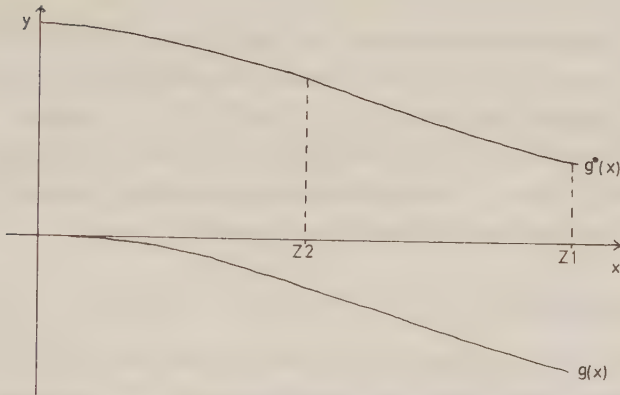


Abb. 52: Verlauf der Funktionen $g(x)$ und $g^*(x)$.

$B(5)_0$ ergibt sich aus der Forderung, daß der Funktionswert von $g(z_2)$ ungefähr gleich dem der Verzerrungsfunktion von Arsh 0 sein soll:

$$B(5)_0 \cdot (z_2 / \text{sh}(B(6)_0 \cdot z_2) - 1 / B(6)_0) = Q \cdot z_2 \quad (265)$$

mit $Q = B(5)$ aus Arsh 0;

durch Umformen erhält man:

$$B(5)_0 = Q \cdot z_2 \cdot B(6)_0 \cdot \text{sh}(B(6)_0 \cdot z_2) / (B(6)_0 \cdot z_2 - \text{sh}(B(6)_0 \cdot z_2)) . \quad (266)$$

Die von den in Arsh 0 abweichenden partiellen Ableitungen der Gesamtfunktion nach den Elementen des Parametervektors lauten:

$$\frac{\partial F(\mathbf{x})}{\partial B(1)} = -B(3) \cdot B(4) / \sqrt{B(3)^2 \cdot (x - B(1))^2 + 1} + B(5) \cdot [B(6) \cdot (x - B(1)) \cdot \text{ch}(B(6) \cdot (x - B(1))) - \text{sh}(B(6) \cdot (x - B(1)))] / \text{sh}^2(B(6) \cdot (x - B(1))) \quad (267)$$

$$\frac{\partial F(x)}{\partial B(5)} = (x - B(1)) / \operatorname{sh}(B(6) \cdot (x - B(1))) - 1 / B(6) \quad (268)$$

$$\frac{\partial F(x)}{\partial B(6)} = B(5) \cdot [1/B(6)^2 - (x - B(1))^2 \cdot \operatorname{ch}(B(6) \cdot (x - B(1))) / \operatorname{sh}^2(B(6) \cdot (x - B(1)))] \quad (269)$$

Aus Rechnungen an theoretischen Datensätzen im pK-Bereich von 3 bis 8 unter Verwendung von 13 Wertepaaren ergibt sich eine maximale Abweichung des gefundenen Wendepunktes vom Äquivalenzpunkt von $\approx 0.1\%$ (s. Tab. 75, 76). Das bedeutet keine Verbesserung gegenüber dem Ergebnis aus Arsh 0, jedoch wegen der zusätzlich nötigen Iterationen (bis zu 15) einen erhöhten Rechenzeitbedarf; deshalb werden keine weiteren Untersuchungen mit diesem Ansatz angestellt.

3.1.7. Die Modellfunktion Arsh 5

Eine weitere Möglichkeit, die Gesamtfunktion zu variieren, neben der, die Verzerrungsfunktion zu ändern, besteht darin, einen Teil der Parameter der Gesamtfunktion jeweils nur für einen Teilbereich der Funktion gelten zu lassen. Der erste Ansatz dieser Art lautet:

$$F(x) = B(4) \cdot \operatorname{Arsh}(B(3) \cdot (x - B(1))) + B(2) + B(6) \cdot \operatorname{Arsh}(B(5) \cdot (x - B(1))) \quad (270)$$

mit der Nebenbedingung

$$\begin{aligned} B(4) &= B(3) = 0 & \text{für} & \quad x - B(1) > 0 \\ B(5) &= B(6) = 0 & \text{für} & \quad x - B(1) < 0 \end{aligned}$$

Die partiellen Ableitungen nach den Elementen des Parametervektors lauten:

$$\begin{aligned} -B(3) \cdot B(4) / B(3)^2 \cdot (x - B(1))^2 + 1 & \quad \text{für } x - B(1) < 0 \\ \frac{\partial F(x)}{\partial B(1)} &= -B(5) \cdot B(6) / B(5)^2 \cdot (x - B(1))^2 + 1 & \quad \text{für } x - B(1) > 0 \\ -(B(3) \cdot B(4) + B(5) \cdot B(6)) / 2 & \quad \text{für } x - B(1) = 0 \end{aligned} \quad (271)$$

$$\frac{\partial F(x)}{\partial B(2)} = 1 \quad (272)$$

$$\frac{\partial F(x)}{\partial B(3)} = \begin{aligned} & B(4) \cdot (x - B(1)) / \sqrt{B(3)^2 \cdot (x - B(1))^2 + 1} \quad \text{für } x - B(1) \leq 0 \\ & 0 \quad \text{für } x - B(1) > 0 \end{aligned} \quad (273)$$

$$\frac{\partial F(x)}{\partial B(4)} = \begin{aligned} & \text{Arsh}(B(3) \cdot (x - B(1))) \quad \text{für } x - B(1) \leq 0 \\ & 0 \quad \text{für } x - B(1) > 0 \end{aligned} \quad (274)$$

$$\frac{\partial F(x)}{\partial B(5)} = \begin{aligned} & B(6) \cdot (x - B(1)) / \sqrt{B(5)^2 \cdot (x - B(1))^2 + 1} \quad \text{für } x - B(1) \geq 0 \\ & 0 \quad \text{für } x - B(1) < 0 \end{aligned} \quad (275)$$

$$\frac{\partial F(x)}{\partial B(6)} = \begin{aligned} & \text{Arsh}(B(5) \cdot (x - B(1))) \quad \text{für } x - B(1) \geq 0 \\ & 0 \quad \text{für } x - B(1) < 0 \end{aligned} \quad (276)$$

Als Startvektor werden die aus Arsh 0 erhaltenen Funktionsparameter benutzt:

$$\begin{aligned} B(5)_0 &= B(3) \quad (\text{aus Arsh } 0) \\ B(6)_0 &= B(4) \quad (\text{aus Arsh } 0) . \end{aligned}$$

Aus Rechnungen an theoretischen Daten ergibt sich folgendes Bild.

Konvergenz wird in allen untersuchten Fällen erreicht, jedoch werden bis zu 20 Iterationsschritte benötigt. Die Abweichungen der gefundenen Wendepunkte von den Äquivalenzpunkten ist erheblich höher als beim einfachen Ansatz Arsh 0 (s. Tab. 77).

Eine Verbesserung des Ansatzes sollte darin bestehen, die beiden Funktionsäste so aneinanderzufügen, daß am Ansatzpunkt kein Knick entsteht; das ist durch Einführen einer Nebenbedingung möglich: Die Steigungen der beiden Funktionsäste in $B(1)$, dem Ansatzpunkt, müssen gleich sein

$$B(3) \cdot B(4) = B(5) \cdot B(6) \quad (\text{s. auch 3.1.1.2. (132)})$$

Diese Kopplungsbedingung kann direkt in den Funktionsansatz eingebracht werden, der damit lautet:

$$\begin{aligned}
 & B(4) \cdot \text{Arsh}(B(3) \cdot (x - B(1))) + B(2) && \text{für } x - B(1) < 0 \\
 F(x) = & B(3) \cdot B(4) / B(5) \cdot \text{Arsh}(B(5) \cdot (x - B(1))) + B(2) && \text{für } x - B(1) > 0 \\
 & B(2) && \text{für } x - B(1) = 0
 \end{aligned}$$

(277)

Die partiellen Ableitungen der Funktion nach den Parametern weichen von den obigen in folgenden Punkten ab:

$$\frac{\partial F(x)}{\partial B(1)} = -B(3) \cdot B(4) / \sqrt{B(5)^2 \cdot (x - B(1))^2 + 1} \quad \text{für } x - B(1) \geq 0$$

(278)

$$\frac{\partial F(x)}{\partial B(3)} = B(4) / B(5) \cdot \text{Arsh}(B(5) \cdot (x - B(1))) \quad \text{für } x - B(1) \geq 0$$

(279)

$$\frac{\partial F(x)}{\partial B(4)} = B(3) / B(5) \cdot \text{Arsh}(B(5) \cdot (x - B(1))) \quad \text{für } x - B(1) > 0$$

(280)

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial F(x)}{\partial B(5)} &= B(3) \cdot B(4) \cdot [(x - B(1)) / \sqrt{B(5)^2 \cdot (x - B(1))^2 + 1} - \\
 &\quad \text{Arsh}(B(5) \cdot (x - B(1))) / B(5)] / B(5) \quad \text{für } x - B(1) \geq 0 \\
 &= 0 \quad \text{für } x - B(1) < 0.
 \end{aligned}$$

(281)

Rechnungen an theoretischen Daten ergeben ein verbessertes Konvergenzverhalten (maximal 5 Iterationen), jedoch ein kaum verbessertes Ergebnis gegenüber obigem Ansatz ohne Kopplungsbedingung (s. Tab. 78).

Auch die zusätzliche Einführung der in Arsh 0 benutzten Verzerrungsfunktion kann das Ergebnis nicht wesentlich verbessern (s. Tab. 79).

3.1.8. Variation der Auswahl der zur Arsh 0 -Approximation verwendeten

Titrationdaten: Arsh 0V

Die Auswahl der zur Approximation benutzten Wertepaare erfolgte in Arsh 0 symmetrisch zum Wendepunkt: Die Indexgrenzen K1 und K2 ergaben sich durch Subtraktion bzw. Addition der vorzugebenden Größe LZQ vom Index der Stützstelle, die dem Wendepunkt am nächsten liegt. K2 wird nun variiert, indem eine Größe LZQ addiert wird; die Werte für LZQ bewegen sich zwischen -3 und 5.

Es ergibt sich durch Rechnungen an theoretischen Daten mit LZQ = 6, daß für die pK-Werte bis einschließlich 7 der günstigste Wert für LZQ Eins ist, für den pK-Wert 8 ist LZQ = 2, und für den pK-Wert 9 LZQ = 3 die beste Lösung.

Da der pK-Wert nicht vorausgesetzt sein soll, ist diese Beziehung zur Bestimmung von LZQ nicht direkt nutzbar; der Parameter $B(3)_0$ des Startvektors ist jedoch in grober Näherung ein Maß für den pK-Wert, er ist außerdem abhängig von der Anfangskonzentration C_0 , was durchaus wünschenswert ist (siehe 3.1.1.9.).

Deshalb wird LZQ über eine Exponentialfunktion aus $B(3)_0$ berechnet

$$LZQ = a \cdot \exp(-b \cdot \ln B(3)) + c = a \cdot [B(3)]^{-b} + c; \quad (282)$$

LZQ soll ganzzahlig sein und wird aus dem nichtganzzahligen Ausdruck der rechten Seite durch Weglassen der Nachkommastellen erhalten (Fortran TR440 Konvention).

Die Tabelle 80 zeigt den Zusammenhang zwischen pK_s -Wert, $B(3)_0$ und $\ln(B(3)_0)$ für $C_0 = 0.1$.

pK_s	$B(3)_0$	$\ln(B(3)_0)$
3	≈ 2700	≈ 7.87
4	≈ 900	≈ 6.79
5	≈ 300	≈ 5.68
6	≈ 100	≈ 4.57
7	≈ 30	≈ 3.46
8	≈ 10	≈ 2.34
9	≈ 3.3	≈ 1.22

Tabelle 80: Zusammenhang zwischen pK_s -Wert und $B(3)_0$ bzw. $\ln(B(3)_0)$; $C_0 = 0.1$.

Die Parameter der Exponentialfunktion ergeben sich folgendermaßen:

$$\text{LZQ} (B(3)_0 \rightarrow \infty) = 1 = a \cdot \exp(-b \cdot \infty) + c;$$

das bedeutet $c = 1$.

Durch Einsetzen der Werte für pK_s 8 und 9 erhält man

$$3.2 - 1 = a \cdot \exp(-b \cdot 1.22)$$

$$2.1 - 1 = a \cdot \exp(-b \cdot 2.34),$$

und daraus durch Umformen und Einsetzen

$$b \approx 0.62$$

$$a \approx 4.69.$$

Damit lautet die Formel zur Berechnung von LZQ

$$\text{LZQ} = 4.69 \cdot \exp(-0.62 \cdot \ln(B(3)_0)) + 1 \quad (283)$$

oder umgeformt

$$\text{LZQ} = 4.69 \cdot B(3)_0^{-0.62} + 1 \quad (284)$$

Mit der Erweiterung auf beliebige Wertepaaranzahl lautet die endgültige Formel:

$$\text{LZQ} = [4.69 \cdot B(3)^{-0.62} + 1] \cdot \text{LZ0} / 6. \quad (285)$$

Rechnungen an theoretischen Daten unter Einbeziehung dieser Wertepaarauswahl ergeben für kleine pK -Werte eine geringe Verbesserung im Ergebnis gegenüber Arsh 0, für pK 9 jedoch eine gravierende: Die größte Abweichung liegt bei ca. 0.12 % ($\text{LZ0} = 6$). Auch Rechnungen an theoretischen Daten, die mit Zufallsfehlern bis maximal 0.02 pH-Einheiten belegt sind, zeigen akzeptable Ergebnisse (s. Abb. 53, 54, 55).

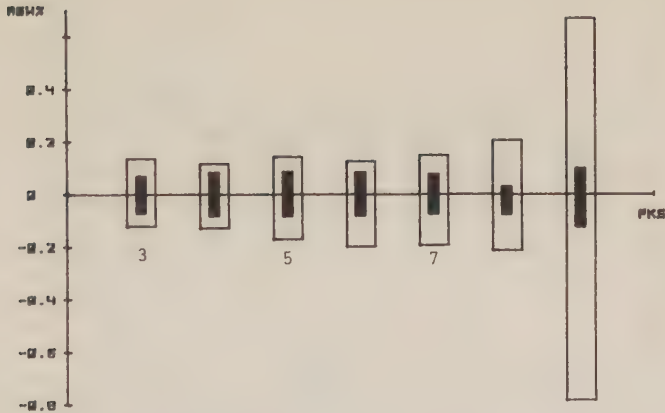


Abb. 53: Abweichung in Abhängigkeit vom pK-Wert.
LZO = 6 ; ■ = Arsh 0V ; □ = Arsh 0V mit fehlerhaften Daten .

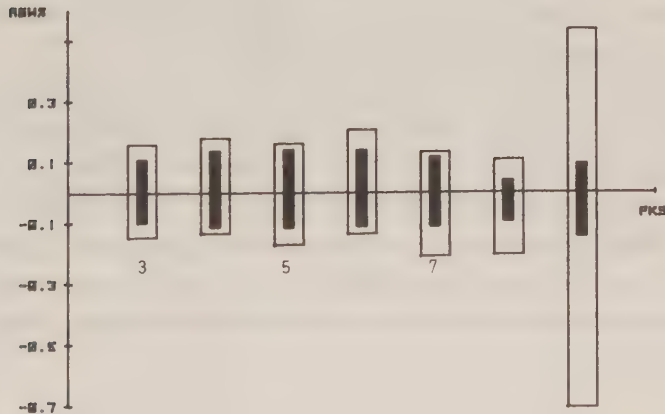


Abb. 54: Abweichung in Abhängigkeit vom pK-Wert.
LZO = 9 ; ■ = Arsh 0V ; □ = Arsh 0V mit fehlerhaften Daten .



Abb. 55: Abweichung in Abhängigkeit vom pK-Wert.
LZ0 = 12 ; ■ = Arsh 0V ; □ = Arsh 0V mit fehlerhaften Daten.

Im Hinblick auf später zu untersuchende Simultantitrationen wird im folgenden untersucht, inwieweit sich die Auswahl der zur Approximation verwendeten Wertepaare überwiegend aus einem Ast der Titrationskurve vornehmen läßt.

Dreizehn Wertepaare werden zur Berechnung der Ausgleichsfunktion Arsh 0 herangezogen; beginnend mit der zum Wendepunkt symmetrischen Verteilung wird die untere Grenze systematisch in Richtung auf den Wendepunkt geändert, bis nur noch ein Wertepaar vor ihm für die Rechnung benutzt wird. Aus theoretischen Daten ergibt sich, daß der Wendepunkt mit zunehmender Wichtung des rechten Titrationsastes kleiner wird; ein Minimum ist erreicht, wenn noch zwei Wertepaare links vom Wendepunkt in die Rechnung eingehen; danach wird der Wendepunkt wieder größer (s. Abb. 56, 57).



Abb. 56: Wendepunkt (VE_g) in Abhängigkeit von der Anzahl der links vom Äquivalenzpunkt benutzten Stützstellen (ASL).
 $pK_s = 3$; $VE = 4.870$; G = Rechnungen mit theoretischen Daten;
F = Rechnungen mit fehlerhaften Daten.

Werden theoretische Daten mit Zufallsfehlern belegt von maximal 0.02 pH-Einheiten, so zeigen die Rechnungen qualitativ ein ähnliches Ergebnis, ausgenommen die, bei der nur 1 Wertepaar vor dem Wendepunkt berücksichtigt wird: In diesem Fall ist das Konvergenzverhalten nicht zuverlässig und der errechnete Wendepunkt liegt erheblich unter dem Äquivalenzpunkt (s. Abb. 56, 57).

Es ist also möglich, aus überwiegend einem Ast der Titrationskurve die Approximationsfunktion zu errechnen und aus ihr über den Wendepunkt den Äquivalenzpunkt zu bestimmen; um eine sichere Konvergenz zu gewährleisten, sollte man dabei wenigstens 2 Wertepaare des anderen Astes mit in die Rechnung einbeziehen.

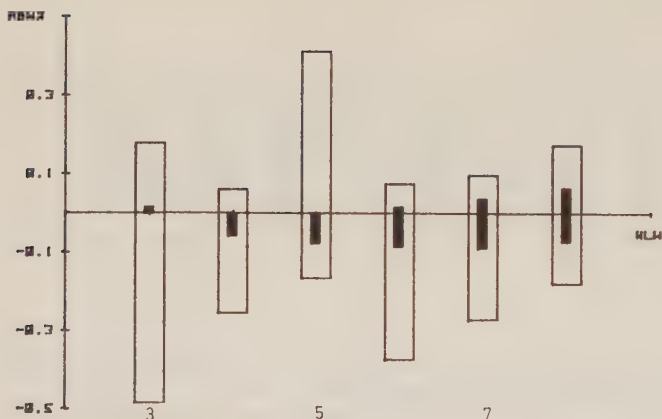


Abb.57: Abweichung in Abhängigkeit von der Anzahl der links vom Wendepunkt benutzten Wertepaare.

$pK_s = 4$; ■ = Daten ohne, □ = Daten mit Fehlern.

3.1.9. Auswertung praktischer Titrationskurven

Titrationen aus [5] wurden mit Arsh 0 ausgewertet. Die Tabelle 81 zeigt die Ergebnisse im Vergleich zu denen aus anderen Auswerteverfahren (GRAN, Multiparameterausgleich, aus [10]).

Danach läßt sich feststellen, daß das Verfahren Arsh 0 den bisher bekannten Auswerteverfahren, auch denen, die auf der Mathematik der Titrationskurve beruhen, durchaus ebenbürtig ist.

Analyse	VE-TH	VE-MP	VE-Arsh 0	VE-GRAN	VE-GRAN-LIN
MS 1	4.822	4.837	4.831	4.821	4.832
MS 2	4.822	4.840	4.834	4.831	4.835
ES 1	4.802	4.804	4.801	4.809	4.796
ES 2	4.800	4.809	4.808	4.822	4.808
HA 1	4.817	4.817	4.821	4.822	4.818
HA 2	4.809	4.807	4.811	4.827	4.813
NP 1	4.836	4.834	4.841	4.836	4.838
NP 2	4.835	4.837	4.841	4.832	4.837
CP 1	4.912	4.884	4.872	4.762	—
CP 2	4.912	4.889	4.891	4.764	—
AC 1	4.885	4.917	4.906	4.892	4.877
AC 2	4.910	4.945	4.913	4.890	4.904

Tabelle 81: Auswertung praktischer Daten aus [5].

MS = Mandelsäure ; ES = Essigsäure ; HA = Hydroxylamin-Hydrochlorid ; NP = p-Nitrophenol ; CP = p-Chlorphenol ; AC = Ammoniumchlorid .

VE-TH = theoretischer Äquivalenzpunkt ; VE-MP = Äp. aus [10] über Multiparameterausgleich ; VE-Arsh 0 = Äp. aus Arsh 0 ;

VE-GRAN = Äp. aus GRAN-Verfahren nach [5] ; VE-GRAN-LIN = Äp. aus GRAN-Verfahren nach [10] .

3.2. Arctg-Funktion als Modellfunktion

Der zur Approximation der potentiometrischen Titrationskurve verwendete Funktionsansatz lautet :

$$F(x) = B(4) \cdot \text{Arctg} (B(3) \cdot (x - B(1))) + B(2) + g(x) \quad (286)$$

$g(x)$ dient zur Verzerrung der Arctg-Grundfunktion, um deren Symmetrie (C_2 -Achse) zu stören; $g(x)$ soll die gleiche Form haben wie im Ansatz Arsh 0:

$$g(x) = B(5) \cdot \text{abs} (x - B(1)) .$$

Sämtliche Überlegungen bezüglich Wendepunkt und Extrema, die bei der Arsh-Funktion angestellt wurden (s. Kap. 3.1., 3.1.1.), gelten auch für die Arctg-Funktion, da deren prinzipieller Verlauf dem der Arsh-Funktion ähnlich ist

(s. Abb.58) : Es existiert ein und nur ein Wendepunkt in $B(1)$; es tritt ein Extremum auf.

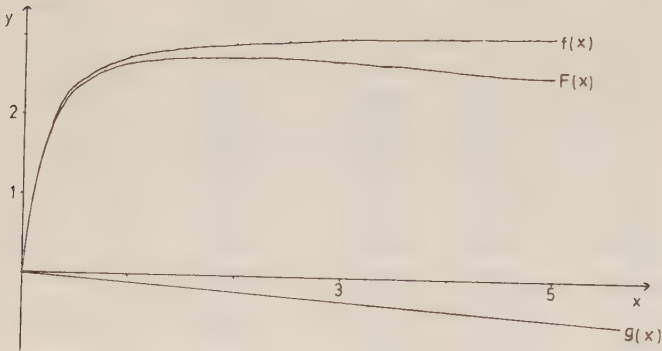


Abb.58: Rechter Ast der Modellfunktion.

$$f(x) = 2 \cdot \text{Arctg}(5 \cdot x) ; \quad g(x) = -0.1 \cdot \text{abs}(x) ; \\ F(x) = f(x) + g(x) .$$

Die Minimierung der Fehlerquadratsumme führt - wie bei Arsh 0 - zu einem nichtlinearen Gleichungssystem, dessen Lösung iterativ wie in Arsh 0 gesucht wird (s. Kap.3.1.1.1.) .

Die benötigten partiellen Ableitungen der Funktion nach den Elementen des Parametervektors lauten :

$$\frac{\partial F(x)}{\partial B(1)} = -B(3) \cdot B(4) / [B(3)^2 \cdot (x - B(1))^2 + 1] - B(5) \cdot \text{sign}(x - B(1)) \quad (287)$$

$$\frac{\partial F(x)}{\partial B(2)} = 1 \quad (288)$$

$$\frac{\partial F(x)}{\partial B(3)} = B(4) \cdot (x - B(1)) / [B(3)^2 \cdot (x - B(1))^2 + 1] \quad (289)$$

$$\frac{\partial F(x)}{\partial B(4)} = \text{Arctg}(B(3) \cdot (x - B(1))) \quad (290)$$

$$\frac{\partial F(x)}{\partial B(5)} = \text{abs}(x - B(1)) \quad . \quad (291)$$

Der Startvektor wird folgendermaßen erstellt: Der Index der Stützstelle, die den größten Differenzenquotienten von rechts einschließt, wird bestimmt

$$J2 = i \quad \text{für} \quad \text{Max}_i (y_i - y_{i-1}) \quad (292)$$

Zur Approximation werden $2 \cdot LZ0 + 1$ -Wertepaare benutzt; der Index der ersten Stützstelle sei

$$K1 = J2 - LZ0 \quad , \quad (293)$$

der der letzten

$$K2 = J2 + LZ0 \quad ; \quad (294)$$

$B(2)$ sei der Mittelwert der Stützstellen-Ordinaten mit dem Index $K1$ und $K2$

$$B(2)_0 = (y_{K1} + y_{K2}) / 2 \quad . \quad (295)$$

Zur Bestimmung von $B(4)_0$ kann man sich die Eigenschaft der Arctg-Funktion zunutze machen, daß sie für große Argumente einem Grenzwert zustrebt:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \text{Arctg}(x) = \pi / 2 \quad ; \quad (296)$$

auf den betrachteten Fall bezogen, führt das zu

$$\begin{aligned} F(x \rightarrow \infty) &= \lim_{x \rightarrow \infty} B(4) \cdot \text{Arctg}(B(3) \cdot (x - B(1))) + B(2) \\ &= B(4) \cdot \pi / 2 + B(2) \quad . \end{aligned} \quad (297)$$

Der Grenzwert $F(x)$, $x \rightarrow \infty$, wird aus den drei letzten, für die Approximation benutzten Wertepaaren bestimmt, indem durch sie eine Exponentialfunktion gelegt wird

$$h(x) = C - A \cdot \exp(-E \cdot X) \quad , \quad (298)$$

deren Grenzwert der Parameter C ist:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} h(x) = C - A \cdot \exp(-\infty) = C \quad . \quad (299)$$

Zur Bestimmung der Parameter A , C , E werden die drei Gleichungen gelöst, die man durch Einsetzen der Punkte $P_1(x_1/y_1)$, $P_2(x_2/y_2)$, $P_3(x_3/y_3)$ erhält:

$$y_1 = C - A \cdot \exp(-E \cdot x_1) \quad (300)$$

$$y_2 = C - A \cdot \exp(-E \cdot x_2) \quad (301)$$

$$y_3 = C - A \cdot \exp(-E \cdot x_3) . \quad (302)$$

Subtrahieren der Gleichungen (301) und (302) und (300) von (301) liefert

$$y_3 - y_2 = A \cdot \exp(-E \cdot x_2) - A \cdot \exp(-E \cdot x_3) \quad (303)$$

$$y_2 - y_1 = A \cdot \exp(-E \cdot x_1) - A \cdot \exp(-E \cdot x_2) ; \quad (304)$$

mit $x_1 + Dx = x_2 = x_3 - Dx$ und durch Umformen erhält man

$$A \cdot \exp(-E \cdot x_2) = (y_2 - y_1) / (\exp(-E \cdot Dx) - 1) \quad (305)$$

$$A \cdot \exp(-E \cdot x_2) = (y_3 - y_2) \cdot \exp(-E \cdot Dx) / (\exp(-E \cdot Dx) - 1) ; \quad (306)$$

Gleichsetzen von (305) und (306) führt zu der Bestimmungsgleichung für E:

$$E = 1 / Dx \cdot \ln((y_2 - y_1) / (y_3 - y_2)) . \quad (307)$$

Durch Einsetzen in (303) bzw. (300) erhält man für A und C:

$$A = (y_3 - y_2) / (\exp(-E \cdot x_2) - \exp(-E \cdot x_3)) \quad (308)$$

$$C = y_1 + A \cdot \exp(-E \cdot x_1) . \quad (309)$$

Aus C erhält man nun $B(4)_0$:

$$B(4)_0 = (C - B(2)_0) \cdot 2 / \pi \quad (310)$$

Die Parameter $B(1)_0$ und $B(3)_0$ können jetzt bestimmt werden durch Einsetzen der beiden Punkte, die den größten Differenzenquotienten begrenzen, in die Modellfunktion:

$$y_{J2-1} = B(4) \cdot \text{Arctg}(B(3) \cdot (x_{J2-1} - B(1))) + B(2) \quad (311)$$

$$y_{J2} = B(4) \cdot \text{Arctg}(B(3) \cdot (x_{J2} - B(1))) + B(2) ; \quad (312)$$

durch Umformen und Auflösen unter Berücksichtigung der Beziehung

$$x_{J2} = x_{J2-1} + Dx$$

erhält man schließlich die Bestimmungsgleichungen für $B(1)_0$ und $B(3)_0$:

$$B(3)_0 = 1/Dx \cdot (\operatorname{tg}((y_{J2} - B(2)_0)/B(4)_0) - \operatorname{tg}((y_{J2-1} - B(2)_0)/B(4)_0)) \quad (313)$$

$$B(1)_0 = x_{J2} - \operatorname{tg}((y_{J2} - B(2)_0)/B(4)_0)/B(3)_0 \quad (314)$$

Da die Verzerrungsfunktion $g(x)$ klein sein soll gegenüber der Arctg-Funktion, ist für den Parameter $B(5)$ ein kleiner Wert zu erwarten, so daß der Startwert $B(5)_0 = 0$ naheliegt.

Benutzt man die Konvergenzbeschleunigung aus Arsh 0, so konvergiert das Rechenverfahren bei Gebrauch der Cholesky-Zerlegung zuverlässig und relativ schnell, im ungünstigsten Fall sind 12 Iterationsschritte nötig.

Der Test der Modellfunktion Arctg an theoretischen Daten unter gleichen Bedingungen wie bei Arsh 0 zeigt ein erheblich schlechteres Ergebnis als dort: Die maximale Abweichung des gefundenen Wendepunktes vom Äquivalenzpunkt beträgt im pK-Bereich von 3 bis 8 ca. 1.1 % (s. Abb. 59).

Der Ersatz der verwendeten Verzerrungsfunktion durch die in Arsh 1 beschriebene (siehe 3.1.3.) (= Arctg 1), stellt rechnerisch kein Problem dar: Als Startwert für $B(5)$ und $B(6)$ wird Null genommen.

Rechnungen mit theoretischen Daten zeigen ein zuverlässiges Konvergenzverhalten (maximal 12 Iterationsschritte) und eine deutliche Verbesserung im Ergebnis gegenüber dem einfachen Arctg-Ansatz: Die maximale Abweichung beträgt 0.69 % (s. Abb. 59). Doch ist dieses Resultat dem aus den Arsh-Ansätzen deutlich unterlegen.

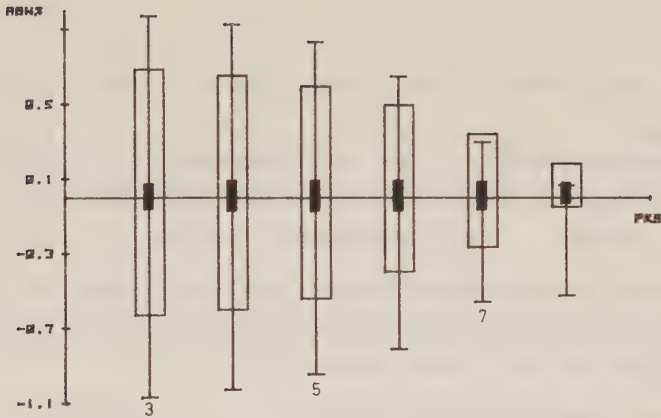


Abb. 59: Abweichung in Abhängigkeit vom pK-Wert.
 $LZ_0 = 6$; $Dx = 0.2$; $C_R = 0.1$; $V_0 = 5$; $V_A = 30$;
 ■ = Arsh 0; □ = Arctg 1; ▮ = Arctg.

3.3. Die Potenzfunktion mit gebrochenem Exponenten

Zur Approximation der Titrationskurve wird die Modellfunktion

$$F(x) = B(4) \cdot \text{sign}(x - B(1)) \cdot \text{abs}(x - B(1))^{B(3)} + B(2) + B(5) \cdot \text{abs}(x - B(1)) \quad (315)$$

benutzt. Da die Minimisierung der Fehlerquadratsumme auf ein nichtlineares Gleichungssystem führt, wird der gleiche Lösungsweg wie in Kap. 3.1.1.1. eingeschlagen; zur Lösung des in jedem Iterationsschritt auftretenden linearen Gleichungssystems wird das Cholesky-Verfahren benutzt. Die partiellen Ableitungen der Funktion nach den Elementen des Parametervektors lauten:

$$\frac{\partial F(x)}{\partial B(1)} = -B(3) \cdot B(4) \cdot \text{abs}(x - B(1))^{(B(3)-1)} - B(5) \cdot \text{sign}(x - B(1)) \quad (316)$$

$$\frac{\partial F(x)}{\partial B(2)} = 1 \quad (317)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial F(x)}{\partial B(3)} &= B(4) \cdot \ln(\text{abs}(x - B(1))) \cdot \text{abs}(x - B(1))^{B(3)} \\ &\quad \cdot \text{sign}(x - B(1)) \end{aligned} \quad (318)$$

$$\frac{\partial F(x)}{\partial B(4)} = \text{sign}(x - B(1)) \cdot \text{abs}(x - B(1))^{B(3)} \quad (319)$$

$$\frac{\partial F(x)}{\partial B(5)} = \text{abs}(x - B(1)) \quad (320)$$

Der Startvektor wird folgendermaßen bestimmt:

$B(1)_0$ und $B(2)_0$ werden aus einem Polynom 3. Grades wie in Kap. 3.1.1.4. berechnet; $B(5)_0$ sei gleich Null. Durch Einsetzen der beiden Punkte, die rechts vom größten Differenzenquotienten liegen, in die Modellfunktion erhält man zwei Bestimmungsgleichungen für $B(3)_0$ und $B(4)_0$.

$$y_{J2} = B(4)_0 \cdot (x_{J2} - B(1)_0)^{B(3)_0} + B(2)_0 \quad (321)$$

$$y_{J2+1} = B(4)_0 \cdot (x_{J2+1} - B(1)_0)^{B(3)_0} + B(2)_0; \quad (322)$$

durch Umformen und Einsetzen ergeben sich:

$$\begin{aligned} B(3)_0 &= \ln((y_{J2+1} - B(2)_0) / (y_{J2} - B(2)_0)) / \ln((x_{J2+1} - B(1)_0) / \\ &\quad (x_{J2} - B(1)_0)) \end{aligned} \quad (323)$$

$$B(4)_0 = (y_{J2} - B(2)_0) \cdot (x_{J2} - B(1)_0)^{B(3)_0} \quad (324)$$

Rechnungen an theoretischen Datensätzen ergeben:

Für kleine pK-Werte (< 5) wird zuverlässig Konvergenz des Iterationsprozesses erreicht, für größere pK-Werte ist das Konvergenzverhalten mangelhaft; der Fehler im Ergebnis (s. Tab. 82, 83) nimmt mit steigendem pK-Wert zu, was vom Ansatz her zu erwarten war, da die Steigung der Modellfunktion im Wendepunkt unendlich groß ist, somit nur Titrationskurven mit steilem Potentialsprung (= kleiner pK-Wert) durch das Modell gut beschrieben sind. Diese Tatsache

und die Höhe der Fehler ($\approx 0.5\%$) machen weitere Untersuchungen über Verbesserung des Konvergenzverhaltens und über Variation der Verzerrungsfunktion überflüssig.

3.3.1. Variierte Potenzfunktion mit gebrochenem Exponenten

Die Modellfunktion des vorigen Abschnitts ist entstanden durch schiefssymmetrische Ergänzung zum Nullpunkt des positiven Astes einer Potenzfunktion mit gebrochenem Exponenten (s. Abb.60).

Wählt man als Symmetriemittelpunkt nicht den Nullpunkt, sondern einen beliebigen Punkt auf der Potenzfunktion (s. Abb.60), so erhält man unter Berücksichtigung der Verschiebung des Koordinatennullpunktes folgenden Ansatz:

$$F(x) = B(4) \cdot \text{sign}(x - B(1)) \cdot [(\text{abs}(x - B(1)) + B(5))^{B(3)} - B(5)^{B(3)}] + B(2) + B(6) \cdot \text{abs}(x - B(1)) . \quad (325)$$

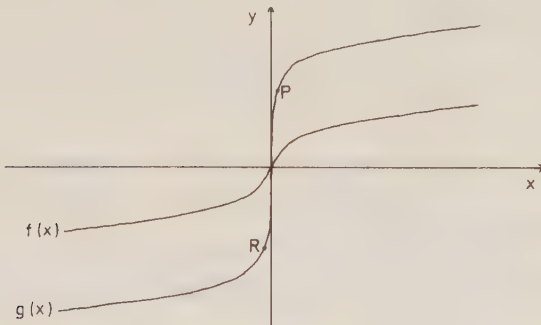


Abb.60: Potenzfunktionen mit gebrochenem Exponenten.
 $g(x)$ durch schiefssymmetrische Ergänzung zum Nullpunkt erhalten;
 $f(x)$ aus $g(x)$ durch Verschieben der Punkte P und R in den Nullpunkt erhalten; $P(B(5) / B(5)^{B(3)})$.

Dieses Modell hat den Vorteil, daß die Steigung im Wendepunkt beliebige Werte annehmen kann:

$$F'(B(1)) = B(3) \cdot B(4) \cdot B(5)^{(B(3)-1)} . \quad (326)$$

Die Approximation der Titrationskurve durch diese Modellfunktion erfolgt auf gleichem Weg wie in Kap. 3.1.1.1.

Die benötigten partiellen Ableitungen nach den Elementen des Parametervektors lauten:

$$\frac{\partial F(x)}{\partial B(1)} = -B(3) \cdot B(4) \cdot [\text{abs}(x - B(1)) + B(5)]^{B(3)-1} \cdot \text{sign}(x - B(1)) \cdot B(6) \quad (327)$$

$$\frac{\partial F(x)}{\partial B(2)} = 1 \quad (328)$$

$$\frac{\partial F(x)}{\partial B(3)} = B(4) \cdot \text{sign}(x - B(1)) \cdot [\ln(\text{abs}(x - B(1)) + B(5)) \cdot (\text{abs}(x - B(1)) + B(5))^{B(3)} - \ln(B(5)) \cdot B(5)^{B(3)}] \quad (329)$$

$$\frac{\partial F(x)}{\partial B(4)} = \text{sign}(x - B(1)) \cdot [\text{abs}(x - B(1)) + B(5)]^{B(3)} - B(5)^{B(3)} \quad (330)$$

$$\frac{\partial F(x)}{\partial B(5)} = B(4) \cdot \text{sign}(x - B(1)) \cdot B(3) \cdot [(\text{abs}(x - B(1)) + B(5))^{B(3)-1} - B(5)^{B(3)-1}] \quad (331)$$

$$\frac{\partial F(x)}{\partial B(6)} = \text{abs}(x - B(1)) \quad (332)$$

Der Startvektor wird folgendermaßen erstellt:

$B(1)_0$ und $B(2)_0$ werden als Ergebnis aus Rechnungen nach Arsh 0 übernommen; damit läßt sich der Funktionsansatz bezüglich $B(3)$ und $B(4)$ linearisieren, wenn für $B(5)$ Null gesetzt wird. Für den rechten Ast der Kurve ergibt sich mit

$$\begin{aligned} z_i &= \ln(y_i - B(2)_0), \\ q_i &= \ln(x_i - B(1)_0) \\ \exp(z_i) &= B(4) \cdot \exp(q_i)^{B(3)} = \exp(\ln(B(4)) + q_i \cdot B(3)) \end{aligned} \quad (333)$$

$$z_i = \hat{q}_i \cdot B(3) + \ln B(4); \quad (334)$$

ein Geradenausgleich über Fehlerquadratsumme führt zu den Bestimmungsgleichungen

$$B(3)_0 = [M \cdot \sum_i z_i \cdot q_i - \sum_i z_i \cdot \sum_i q_i] / [M \cdot \sum_i q_i^2 - \sum_i q_i \cdot \sum_i q_i] \quad (335)$$

$$B(4)_0 = \exp [(\sum_i z_i - B(3) \cdot \sum_i q_i) / M]$$

mit $M = N - J2 + 1$ und den Laufgrenzen für i : $i = J2$ bis N .

$B(5)_0$ wird empirisch mit 10^{-4} festgelegt.

Rechnungen an theoretischen Titrationsdaten ergeben Abweichungen des gefundenen Wendepunktes vom Äquivalenzpunkt, die bei kleinen pK_s -Werten denen aus $\text{Arsh } 0$ vergleichbar, teilweise sogar überlegen sind. Bei größeren pK -Werten wird das Ergebnis jedoch deutlich schlechter, bei $pK_s = 8$ liegt die maximale prozentual Abweichung bei ca. 0.5 % ($LZ0 = 9$) (s. Abb. 61).

Da auch das Konvergenzverhalten nicht befriedigt (bis zu 20 Iterationsschritte sind nötig), sollen keine weiteren Untersuchungen angestellt werden. Zur Auswertung von Redox-titrations über Approximationsfunktionen könnte dieses Modell jedoch von Vorteil sein, da die großen Potentialsprünge dieser Titrations denen potentiometrischer mit sehr kleinem pK -Wert vergleichbar sind.

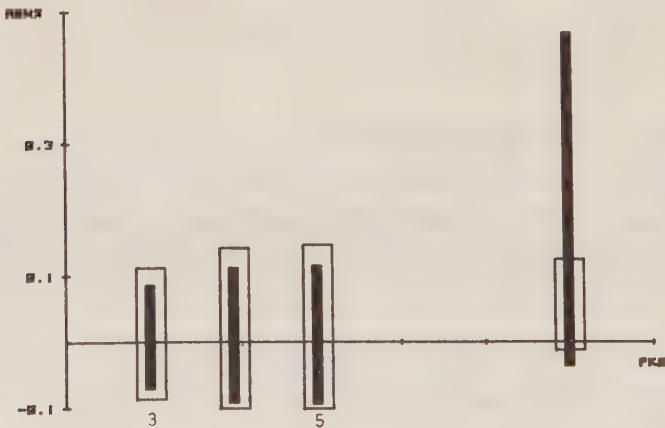


Abb. 61: Abweichung in Abhängigkeit vom pK -Wert.

$LZ0 = 9$; = varierte Potenzfunktion; = $\text{Arsh } 0$.

4. Diskussion

Ohne die besondere Form potentiometrischer Titrationskurven zu berücksichtigen, werden im ersten Teil Approximationen mit Hilfe der Fourier-Reihenentwicklung und der Beschreibung durch Spline-Funktionen angegeben. Der Äquivalenzpunkt wird als Wendepunkt der Approximationsfunktion berechnet.

Während die Spline-Funktionen kein befriedigendes Ergebnis liefern, ist das Resultat aus der Fourier-Reihenentwicklung bei entsprechend kleinen Volumeninkrementen durchaus sinnvoll; zur Zeit ist diese Auswertemethode wegen der noch nicht ausgereiften Meßtechnik für Routineuntersuchungen jedoch nicht zu empfehlen.

Unter Berücksichtigung des prinzipiellen Verlaufs potentiometrischer Titrationskurven werden im zweiten Teil der Arbeit Funktionsmodelle auf ihre Eignung als Approximationsfunktionen untersucht.

Als besonders geeignet erweist sich dabei die Arsh-Funktion; die auf ihr beruhenden Auswerteverfahren Arsh0, Arsh1 und Arsh0V sind bezüglich ihrer Fehler im errechneten Äquivalenzpunkt den Multiparameterauswertungen aus [10] durchaus ebenbürtig, setzen jedoch im Gegensatz zu diesen die Mathematik der Titrationskurve nicht voraus.

Deshalb können diese Verfahren universell zur Auswertung potentiometrischer Titrationsen in beliebigen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen herangezogen werden. Programmiert in einem Tischrechner und durch on-line -Kopplung an das Titriersystem können sie wegen des relativ geringen Rechenzeitbedarfs auch für Routineuntersuchungen empfohlen werden.

Flußdiagramm zu Arsho

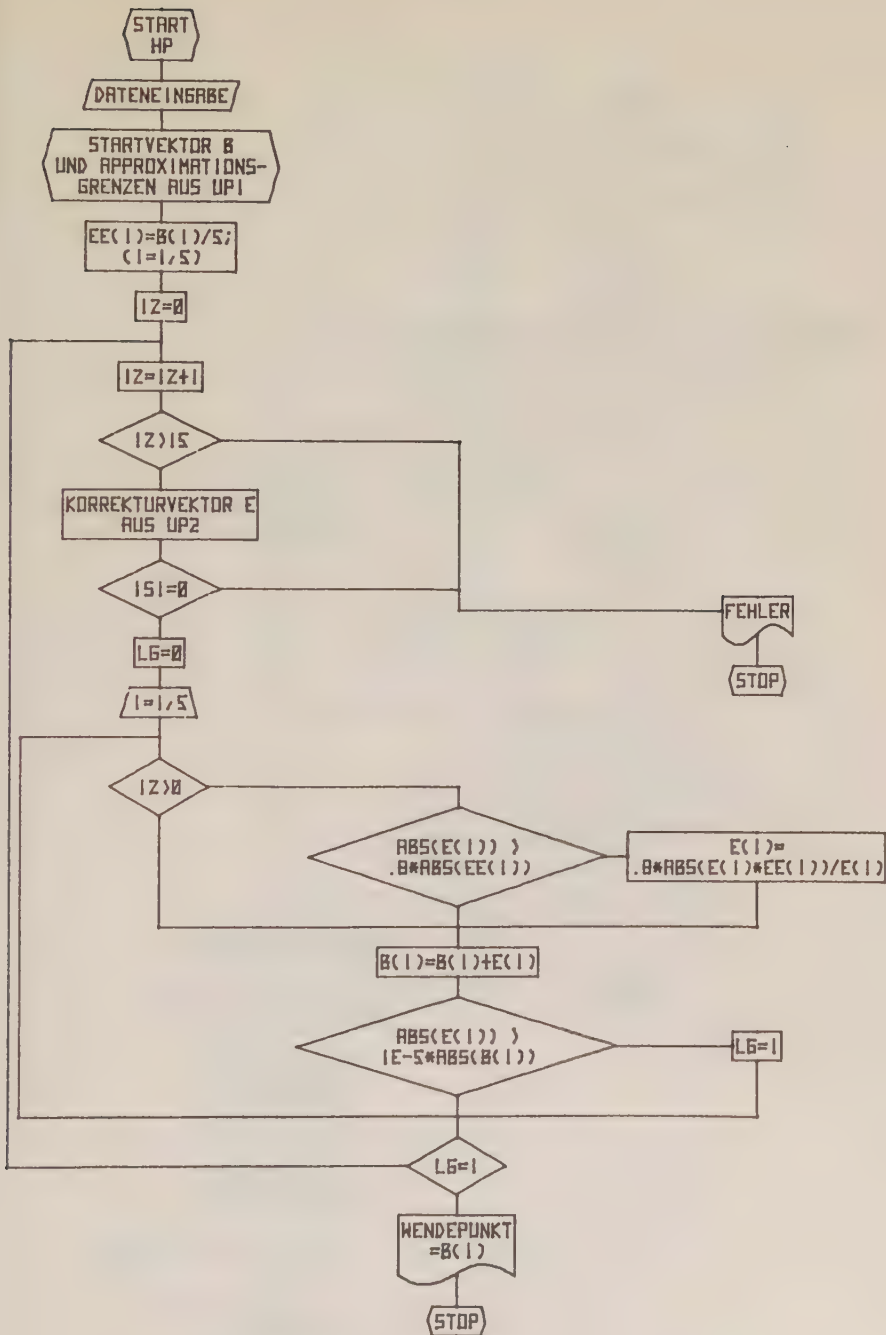
Der Programmablauf zur Berechnung der Approximationsfunktion Arsho ist auf den folgenden Seiten dargestellt.

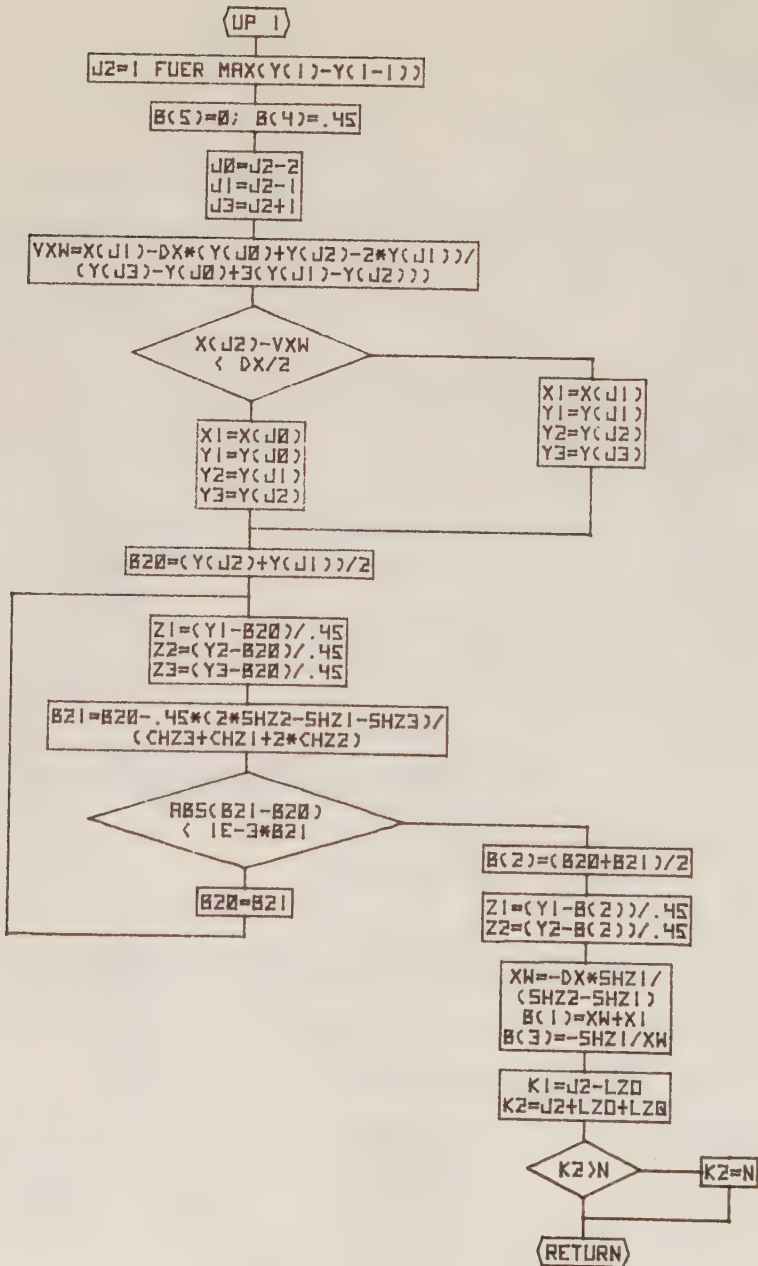
Zur Berechnung der anderen Arsh-Ansätze müssen ausgetauscht werden:

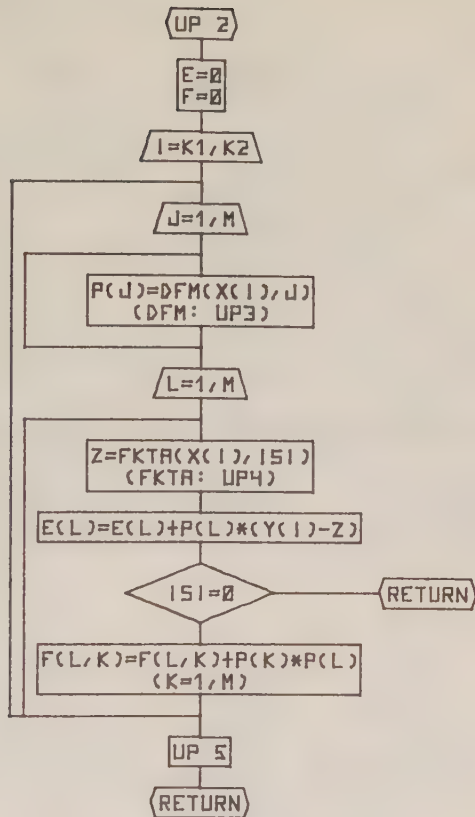
1. UP3 - Bildung der partiellen Ableitungen
 2. UP4 - Berechnung der Funktionswerte;
- in UP1 zur Bildung des Startvektors muß gegebenenfalls etwas geändert bzw. ergänzt werden.

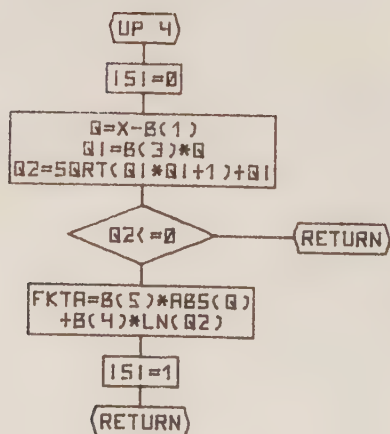
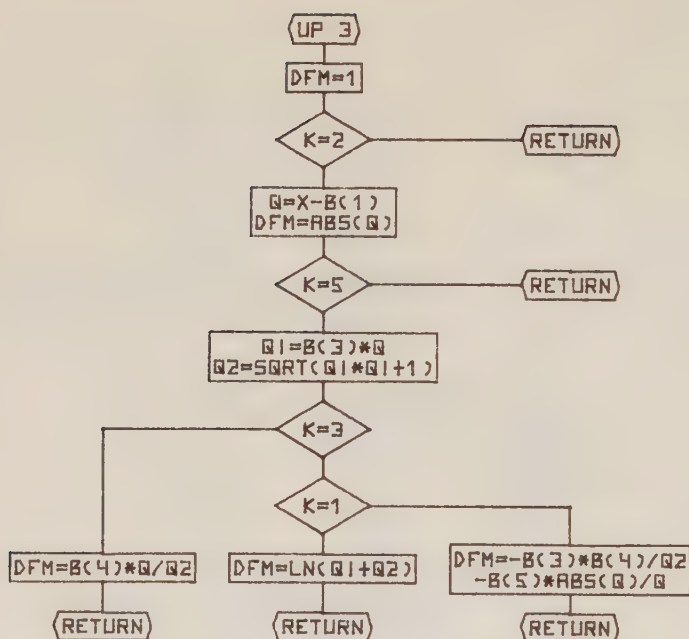
Zur Berechnung von Arctg- und Potenzfunktionsansatz muß das UP1 jeweils neu formuliert werden.

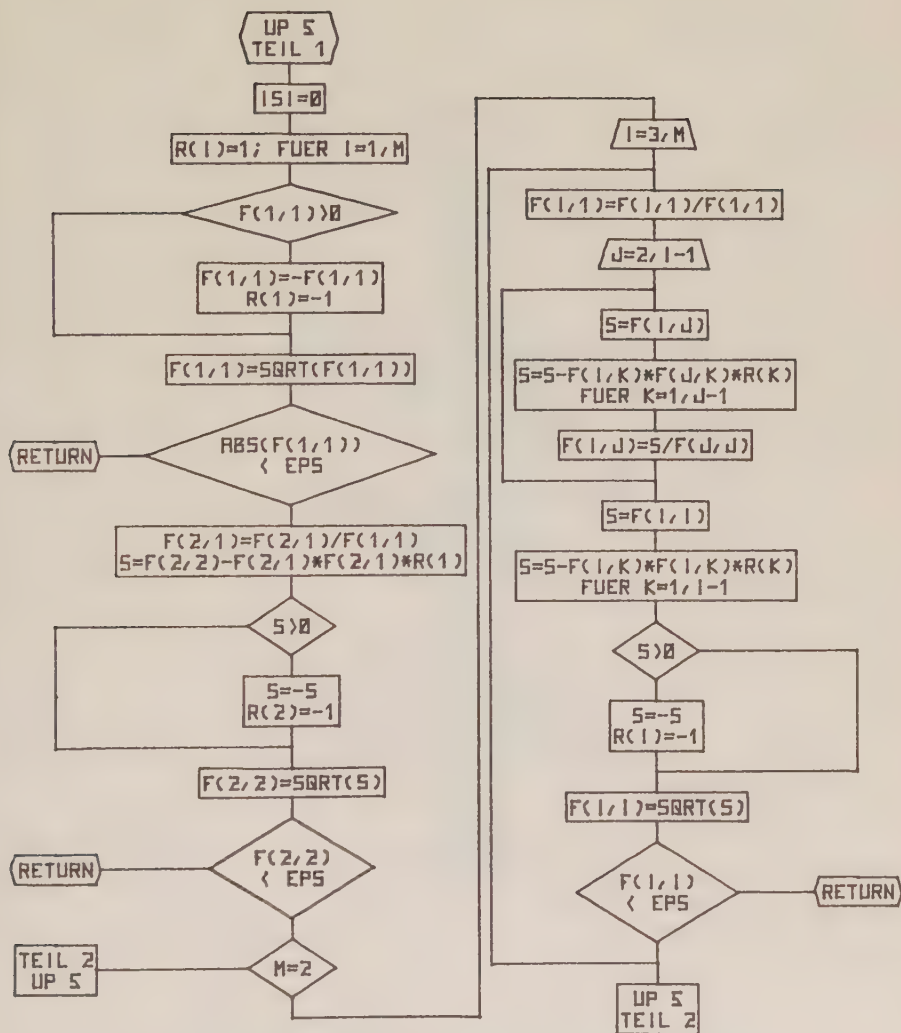
Die Programmteile HP, UP2 und UP5 sind ohne Einschränkungen für Multiparameterausgleichsrechnungen anwendbar.

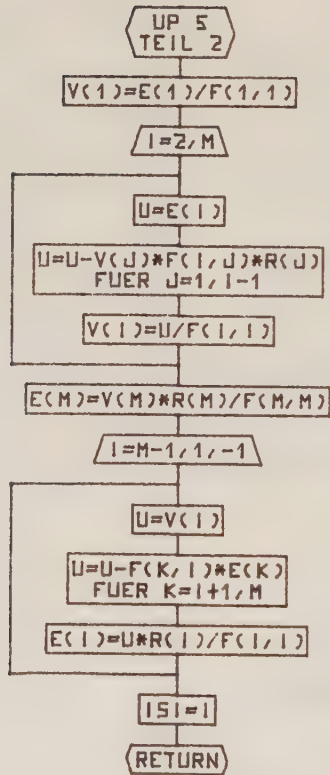












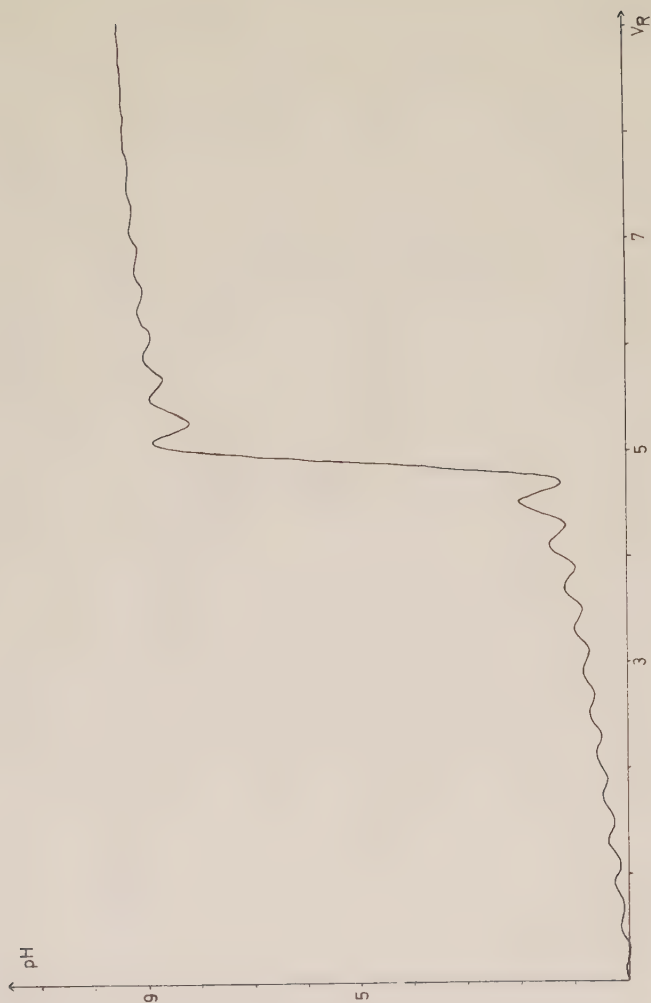


Abb.8: Fourier-Reihe; Wendepunkt genau zwischen den benachbarten Stützstellen; $pK_s=3$



Abb.9: Fourier-Reihe: Wendepunkt genau zwischen
den benachbarten Stützstellen; $pK_s=7$

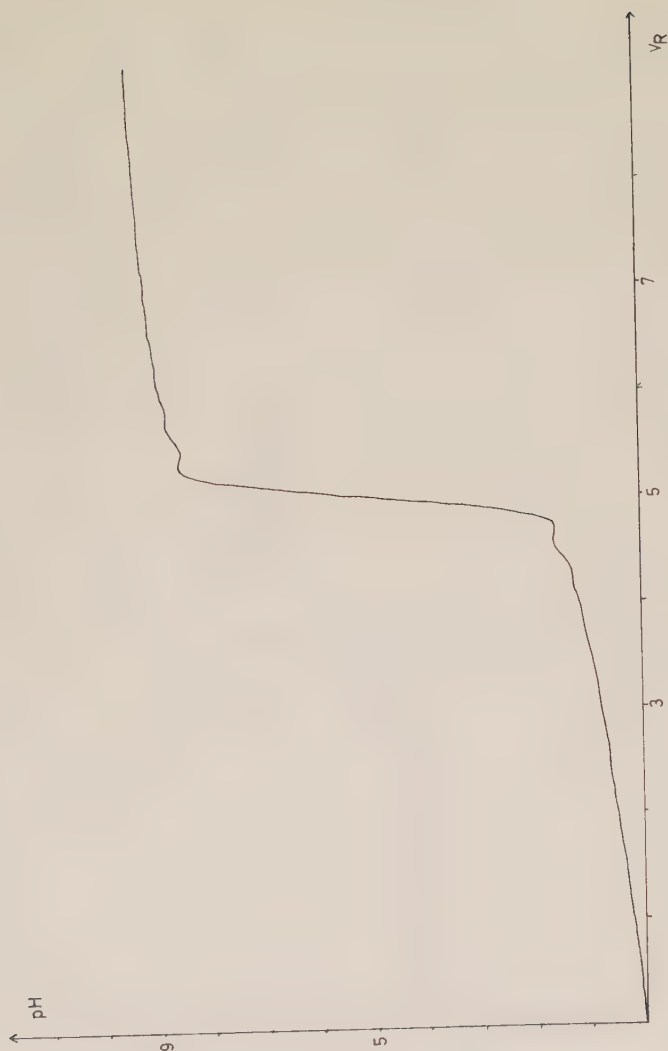


Abb.10: Fourier-Reihe; Wendepunkt ist Stützstelle;
 $pK_s = 3$

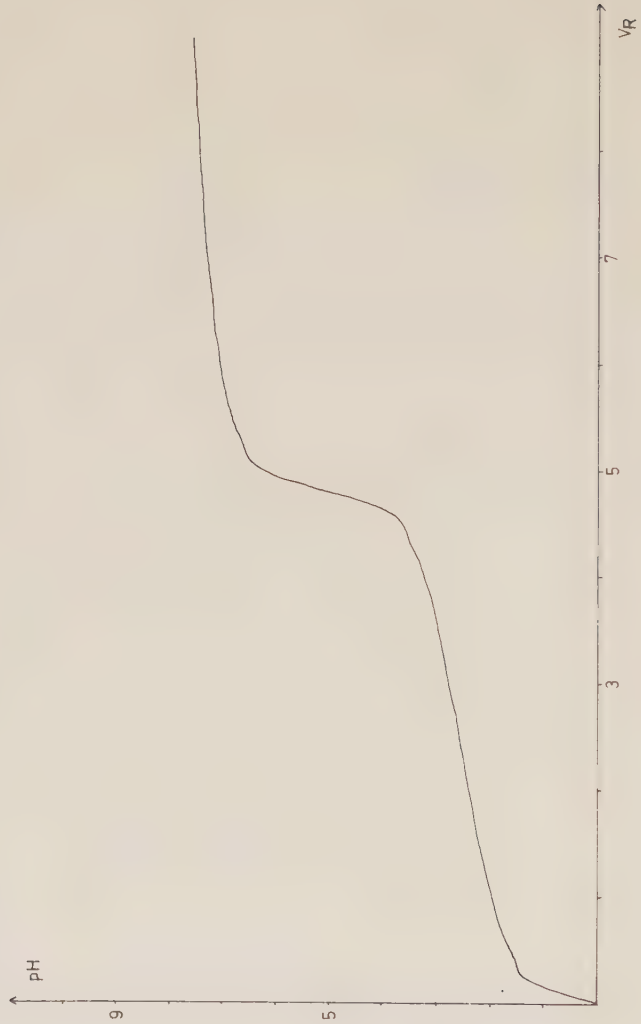


Abb.11: Fourier-Reihe; Wendepunkt ist Stützstelle;
 $pK_s=7$

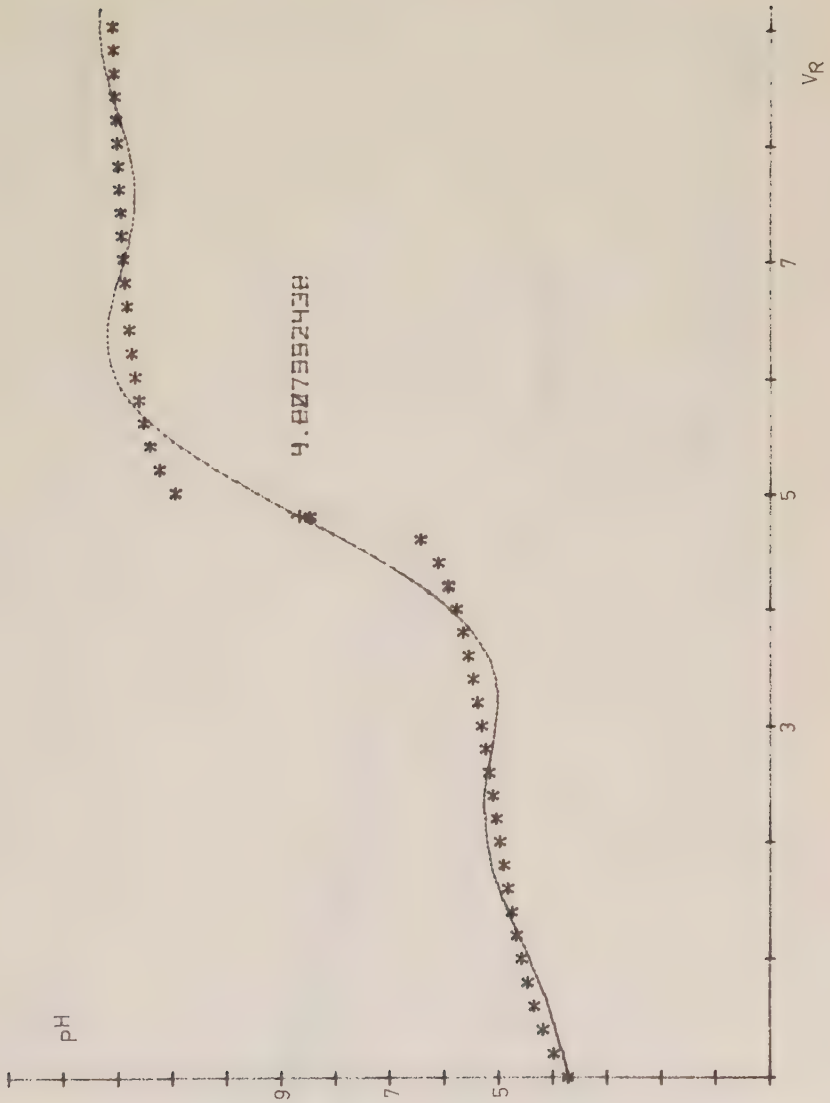


Abb.14: Fourier-Reihe mit 6 Koeffizienten;
Datensatz Essigsäure 1.

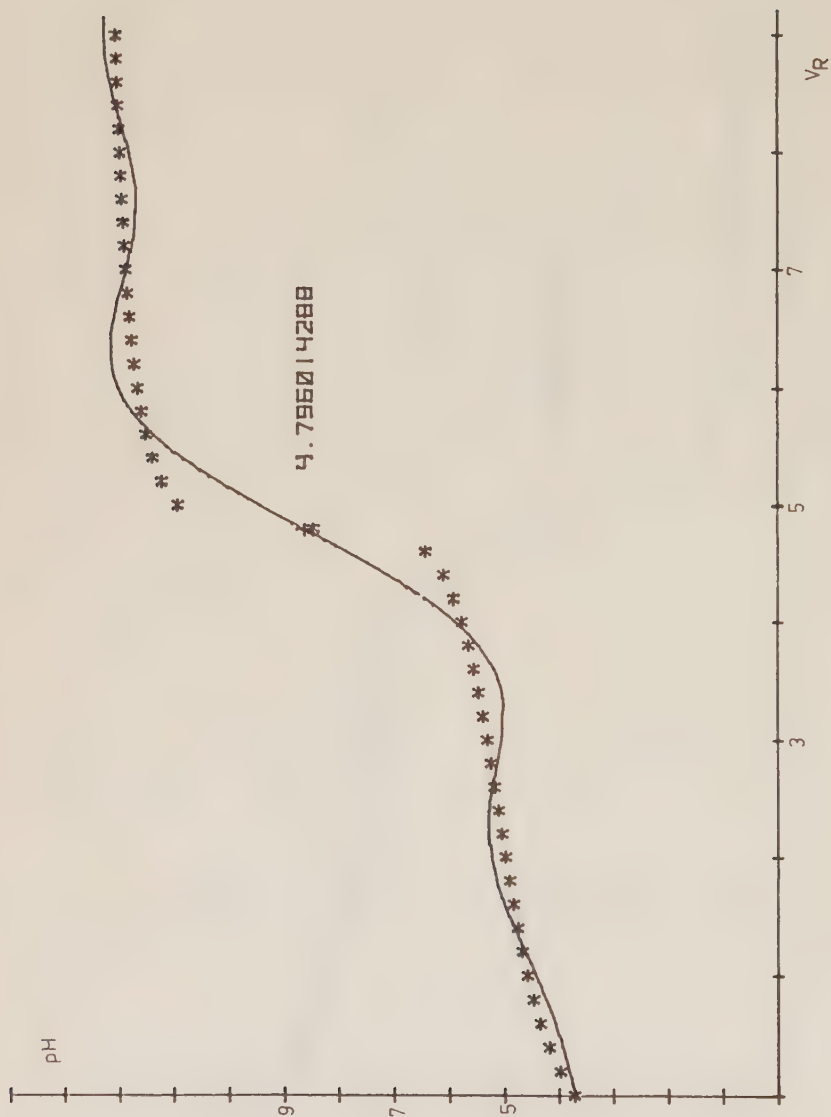


Abb.15: Fourier-Reihe mit 7 Koeffizienten;
Datensatz Essigsäure 1.

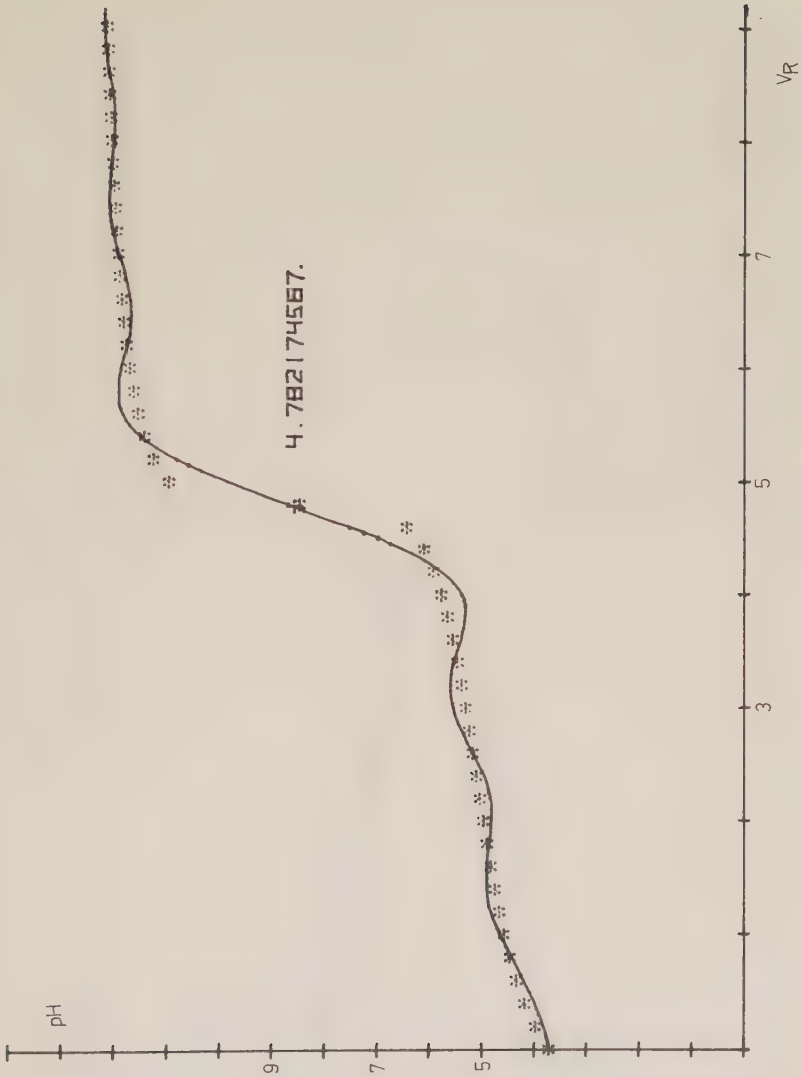


Abb.16: Forier-Reihe mit 10 Koeffizienten;
Datensatz Essigsäure 1.

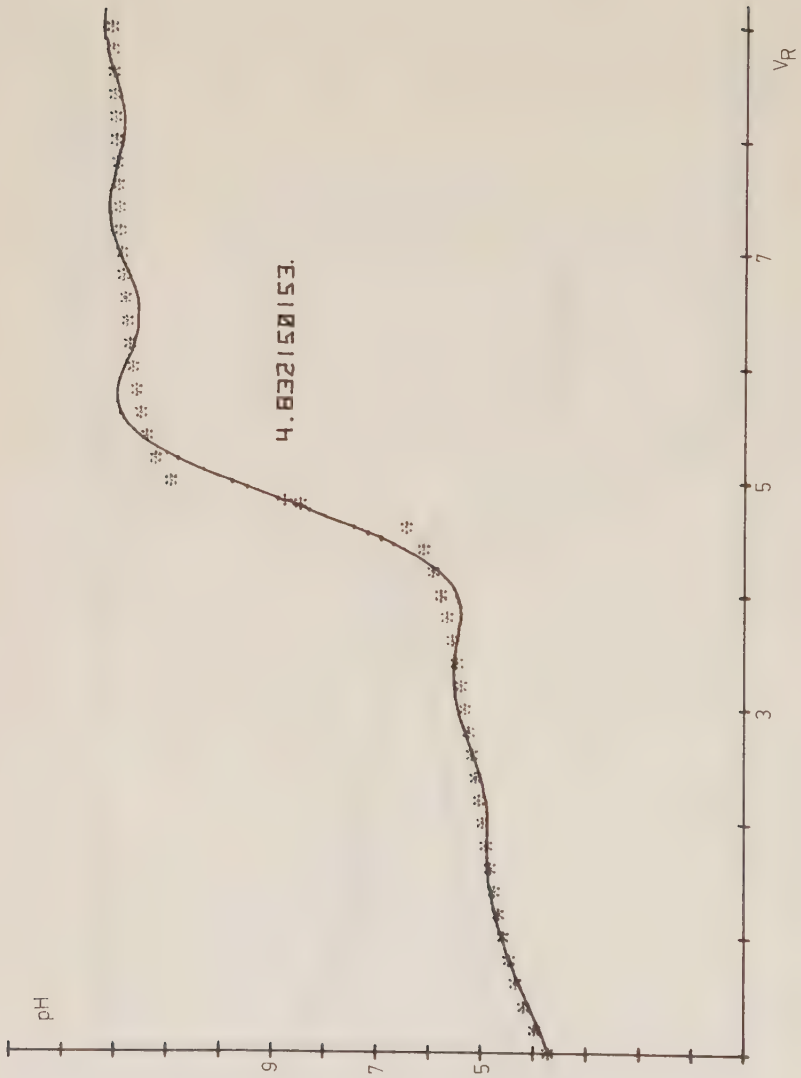


Abb.17: Fourier-Reihe mit 11 Koeffizienten;
Datensatz Essigsäure 1.

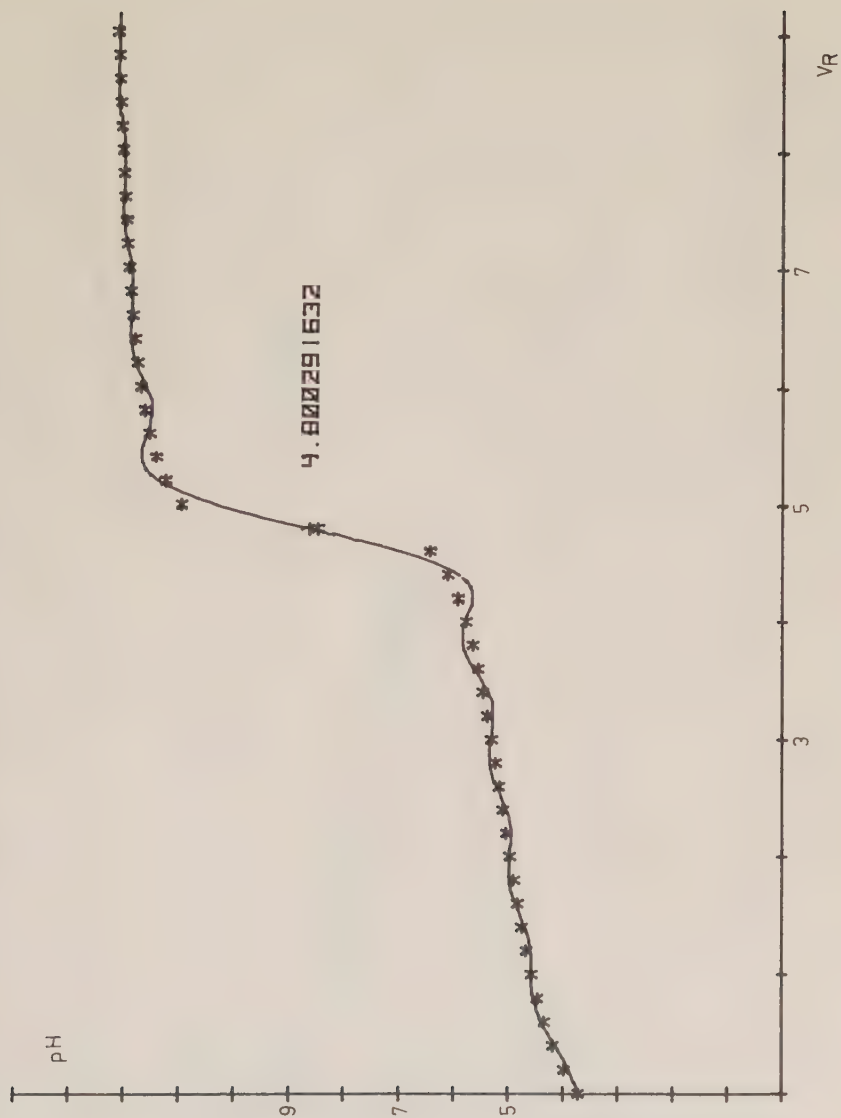


Abb.18: Fourier-Reihe mit 18 Koeffizienten;
Datensatz Essigsäure 1.

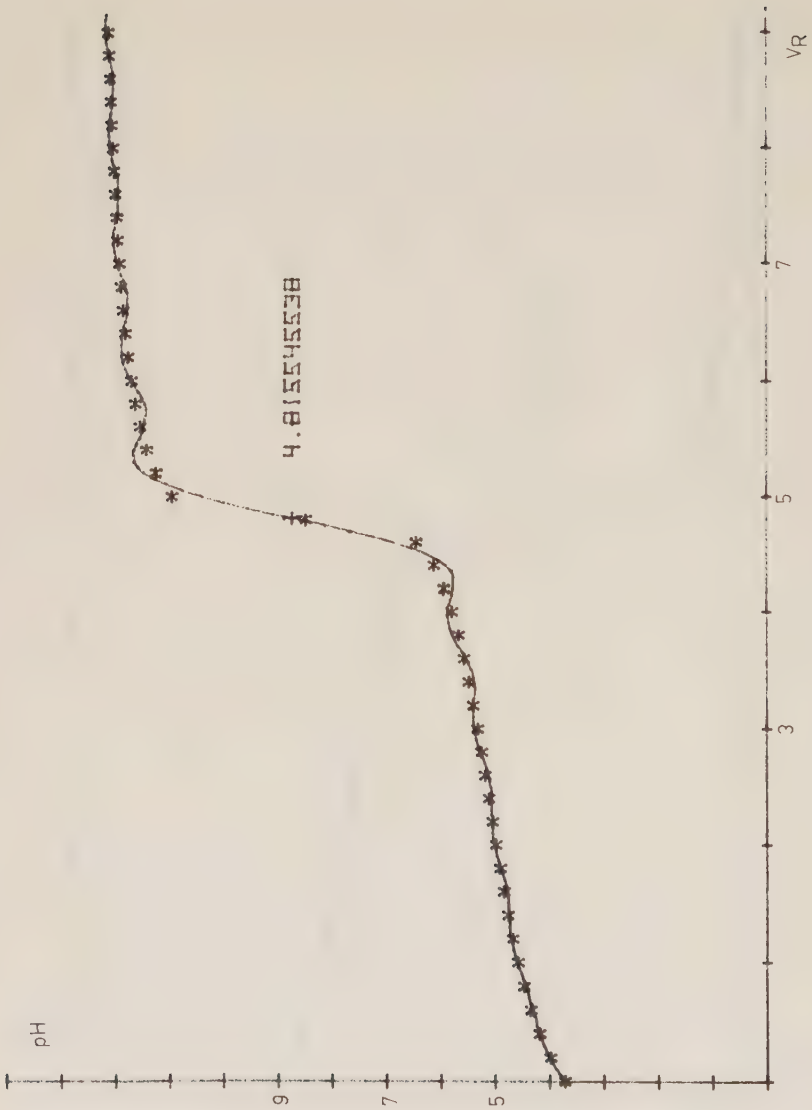


Abb. 19: Fourier-Reihe mit 19 Koeffizienten;
Datensatz Essigsäure 1.

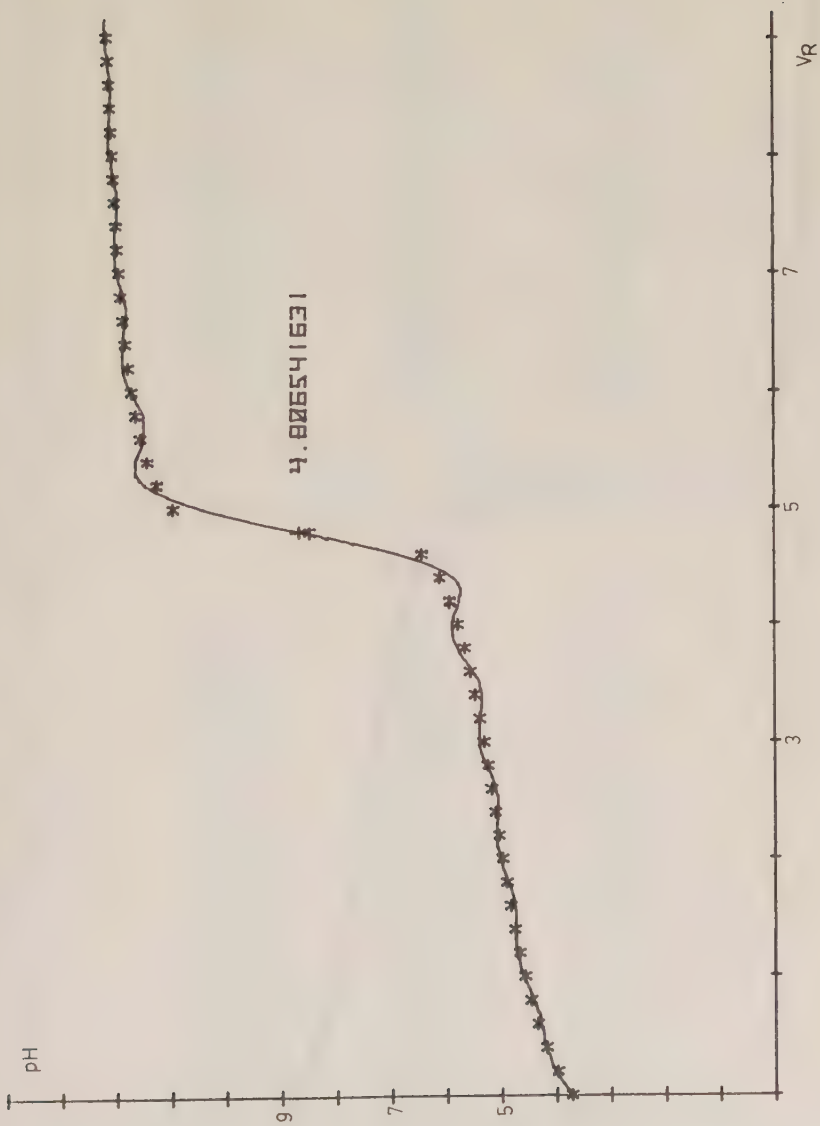


Abb.20: Fourier-Reihe mit 20 Koeffizienten;
Datensatz Essigsäure 1.

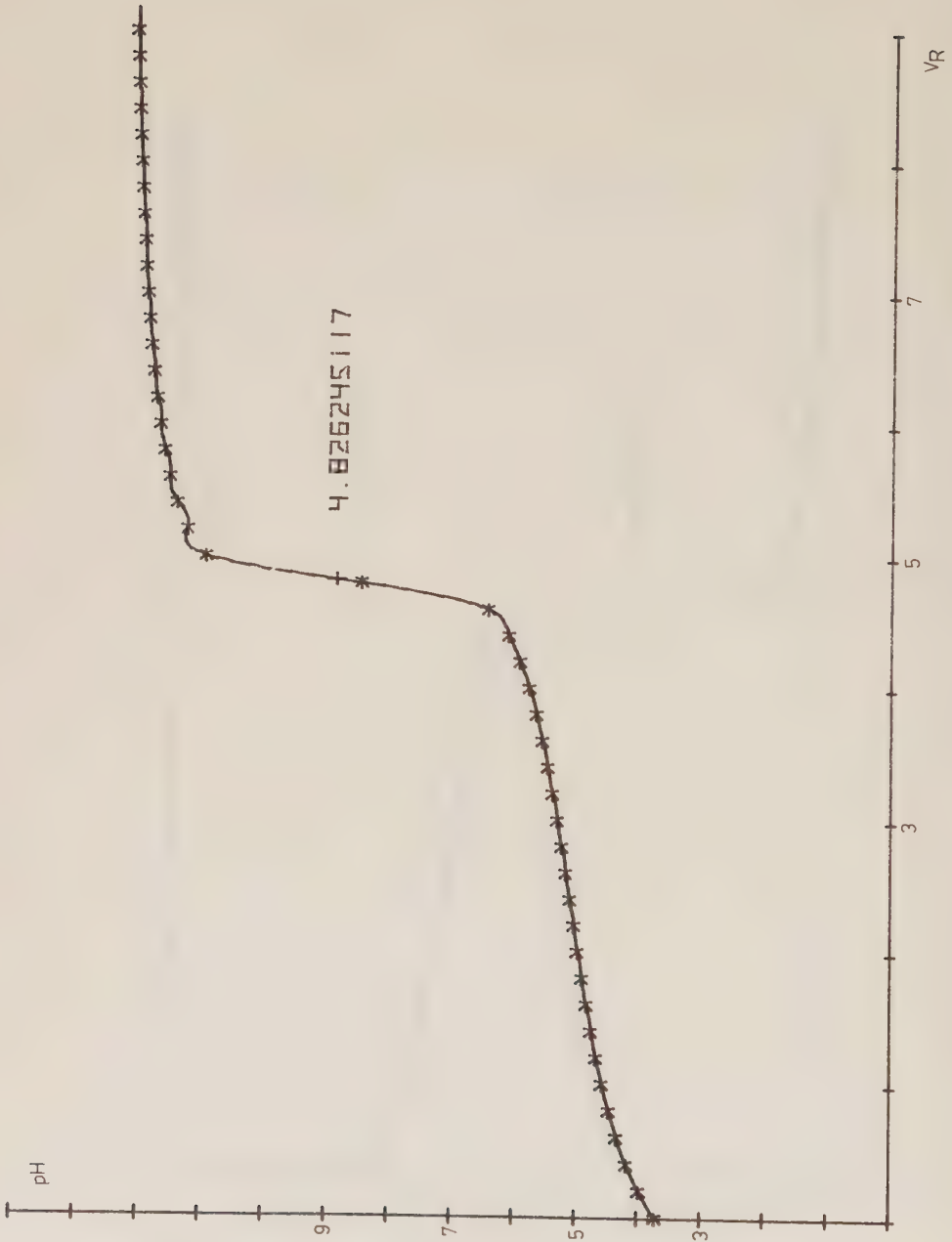


Abb.21: Fourier-Reihe mit 45 Koeffizienten;
Datensatz E-sigsäure 1.

VE	XW	ABW%
4,8000	4,7997	-0,01
4,8100	4,8864	+1,59
4,8200	4,8904	+1,46
4,8300	4,8923	+1,29
4,8400	4,8936	+1,11
4,8500	4,8945	+0,92
4,8600	4,8952	+0,73
4,8700	4,8959	+0,53
4,8800	4,8964	+0,34
4,8900	4,8969	+0,14
4,9000	4,8974	-0,05
4,9100	4,8979	-0,25
4,9200	4,8984	-0,44
4,9300	4,8990	-0,63
4,9400	4,8996	-0,82
4,9500	4,9003	-1,00
4,9600	4,9013	-1,18
4,9700	4,9026	-1,36
4,9800	4,9048	-1,51
4,9900	4,9086	-1,63
5,0000	4,9997	+0,01

Tab.2: Ergebnis aus Fourier-Reihe; $pK_S=2$; $Dx=0.2$;

VE=Äquivalenzpunkt; XW=Wendepunkt, ABW%= prozentuale Abweichung des Wendepunktes vom Äquivalenzpunkt.

VE	XW	ABW%
4,8000	4,7993	-0,01
4,8100	4,8843	+1,54
4,8200	4,8891	+1,43
4,8300	4,8914	+1,27
4,8400	4,8929	+1,09
4,8500	4,8940	+0,91
4,8600	4,8948	+0,72
4,8700	4,8956	+0,52
4,8800	4,8962	+0,33
4,8900	4,8968	+0,14
4,9000	4,8973	-0,05
4,9100	4,8979	-0,25
4,9200	4,8985	-0,44
4,9300	4,8991	-0,63
4,9400	4,8999	-0,81
4,9500	4,9007	-1,00
4,9600	4,9018	-1,17
4,9700	4,9033	-1,34
4,9800	4,9057	-1,49
4,9900	4,9106	-1,59
5,0000	4,9994	-0,01

Tab.3: Ergebnis aus Fourier-Reihe; $pK_S=3$.

VE	XW	ABW%
4,8000	4,7991	-0,02
4,8100	4,8807	+1,47
4,8200	4,8868	+1,39
4,8300	4,8899	+1,24
4,8400	4,8918	+1,07
4,8500	4,8931	+0,89
4,8600	4,8942	+0,70
4,8700	4,8951	+0,52
4,8800	4,8959	+0,33
4,8900	4,8966	+0,14
4,9000	4,8973	-0,05
4,9100	4,8980	-0,24
4,9200	4,8987	-0,43
4,9300	4,8995	-0,62
4,9400	4,9004	-0,80
4,9500	4,9015	-0,98
4,9600	4,9029	-1,15
4,9700	4,9049	-1,31
4,9800	4,9080	-1,45
4,9900	4,9147	-1,51
5,0000	4,9992	-0,02

Tab.4: Ergebnis aus Fourier-Reihe, $pK_S=4$.

VE	XW	ABW%
4,8000	4,7988	-0,02
4,8100	4,8728	+1,31
4,8200	4,8826	+1,30
4,8300	4,8872	+1,18
4,8400	4,8892	+1,03
4,8500	4,8917	+0,86
4,8600	4,8932	+0,68
4,8700	4,8944	+0,50
4,8800	4,8954	+0,32
4,8900	4,8964	+0,13
4,9000	4,8973	-0,06
4,9100	4,8982	-0,24
4,9200	4,8991	-0,42
4,9300	4,9002	-0,60
4,9400	4,9014	-0,78
4,9500	4,9028	-0,95
4,9600	4,9049	-1,11
4,9700	4,9075	-1,26
4,9800	4,9121	-1,36
4,9900	4,9227	-1,35
5,0000	4,9980	-0,02

Tab.5: Ergebnis aus Fourier-Reihe; $pK_S=5$.

VE	XW	ABW%
4,8000	4,7984	-0,03
4,8100	4,8570	+0,98
4,8200	4,8745	+1,13
4,8300	4,8819	+1,07
4,8400	4,8861	+0,95
4,8500	4,8890	+0,80
4,8600	4,8912	+0,64
4,8700	4,8930	+0,47
4,8800	4,8945	+0,30
4,8900	4,8959	+0,12
4,9000	4,8972	-0,06
4,9100	4,8985	-0,23
4,9200	4,8999	-0,41
4,9300	4,9014	-0,58
4,9400	4,9032	-0,74
4,9500	4,9052	-0,90
4,9600	4,9084	-1,04
4,9700	4,9129	-1,15
4,9800	4,9207	-1,19
4,9900	4,9387	-1,03
5,0000	4,9985	-0,03

Tab.6: Ergebnis aus Fourier-Reihe; $pK_S=6$.

VE	XW	ABW%
4,8000	4,7976	-0,05
4,8100	4,8342	+0,50
4,8200	4,8566	+0,76
4,8300	4,8695	+0,82
4,8400	4,8776	+0,78
4,8500	4,8826	+0,67
4,8600	4,8867	+0,55
4,8700	4,8898	+0,41
4,8800	4,8925	+0,26
4,8900	4,8949	+0,10
4,9000	4,8971	-0,06
4,9100	4,8993	-0,22
4,9200	4,9017	-0,37
4,9300	4,9044	-0,52
4,9400	4,9075	-0,66
4,9500	4,9116	-0,78
4,9600	4,9170	-0,87
4,9700	4,9252	-0,90
4,9800	4,9384	-0,84
4,9900	4,9616	-0,57
5,0000	4,9978	-0,04

Tab.7: Ergebnis aus Fourier-Reihe; $pK_S=7$.

VE	XW	ABW%
4,8000	4,7955	-0,09
4,8100	4,8152	+0,11
4,8200	4,8333	+0,28
4,8300	4,8475	+0,36
4,8400	4,8589	+0,39
4,8500	4,8680	+0,37
4,8600	4,8755	+0,32
4,8700	4,8815	+0,24
4,8800	4,8868	+0,14
4,8900	4,8917	+0,04
4,9000	4,8964	-0,07
4,9100	4,9011	-0,18
4,9200	4,9060	-0,29
4,9300	4,9113	-0,38
4,9400	4,9174	-0,46
4,9500	4,9248	-0,51
4,9600	4,9335	-0,53
4,9700	4,9449	-0,51
4,9800	4,9590	-0,42
4,9900	4,9760	-0,28
5,0000	4,9956	-0,09

Tab.8: Ergebnis aus Fourier-Reihe; $pK_S=8$.

VE	XW	ABW%
4,8000	4,7993	-0,01
4,8100	4,8843	+1,54
4,8200	4,8891	+1,43
4,8300	4,8914	+1,27
4,8400	4,8929	+1,09
4,8500	4,8940	+0,91
4,8600	4,8948	+0,72
4,8700	4,8956	+0,52
4,8800	4,8962	+0,33
4,8900	4,8968	+0,14
4,9000	4,8973	-0,05

Tab.9: Ergebnis aus Fourier-Reihe; $pK_S=3$;
Volumeninkrement (Dx) = 0.2.

VE	XW	ABW%
4,8000	4,7995	-0.01
4,8075	4,8632	+1.16
4,8150	4,8670	+1.08
4,8225	4,8689	+0.96
4,8300	4,8701	+0.83
4,8375	4,8710	+0.69
4,8450	4,8716	+0.55
4,8525	4,8722	+0.41
4,8600	4,8727	+0.26
4,8675	4,8732	+0.12
4,8750	4,8736	-0.03

Tab.10: Ergebnis aus Fourier-Reihe; $pK_S=3$; $Dx=0.15$.

VE	XW	ABW%
4,8000	4,7996	-0.01
4,8150	4,8417	+0.76
4,8100	4,8446	+0.72
4,8150	4,8457	+0.64
4,8200	4,8466	+0.55
4,8250	4,8472	+0.46
4,8300	4,8478	+0.37
4,8350	4,8482	+0.27
4,8400	4,8485	+0.18
4,8450	4,8489	+0.08
4,8500	4,8492	-0.02

Tab.11: Ergebnis aus Fourier-Reihe; $pK_S=3$; $Dx=0.1$.

VE	XW	ABW%
4,8000	4,8000	-0.00
4,8025	4,8213	+0.37
4,8050	4,8222	+0.36
4,8075	4,8231	+0.32
4,8100	4,8236	+0.28
4,8125	4,8237	+0.23
4,8150	4,8240	+0.19
4,8175	4,8243	+0.14
4,8200	4,8245	+0.09
4,8225	4,8247	+0.04
4,8250	4,8248	-0.00

Tab.12: Ergebnis aus Foucier-Reihe; $pK_S=3$; $Dx=0.05$.

L	VE	L	VE
6	4.8080	26	4.8167
7	4.7960	27	4.8081
8	4.7982	28	4.8172
9	4.8160	29	4.8095
10	4.7822	30	4.8172
11	4.8322	31	4.8113
12	4.7849	32	4.8166
13	4.8279	33	4.8138
14	4.7874	34	4.8163
15	4.8259	35	4.8164
16	4.7938	36	4.8165
17	4.8195	37	4.8189
18	4.8003	38	4.8174
19	4.8155	39	4.8207
20	4.8065	40	4.8189
21	4.8115	41	4.8225
22	4.8118	42	4.8216
23	4.8094	43	4.8242
24	4.8148	44	4.8250
25	4.8081	45	4.8263

Tab.13: Wendepunkt (VE) aus Fourier-Reihe in Abhängigkeit von der Koeffizientenanzahl (L).

Datensatz: Essigsäure 1

VE nach Gren: 4.809

VE	1	2	3	4	5	6	7
4.80	4.806	4.798	4.800	4.799	4.772	4.781	4.794
4.81	4.839	4.844	4.832	4.848	4.811	4.806	4.824
4.82	4.853	4.859	4.848	4.863	4.830	4.820	4.841
4.83	4.863	4.868	4.858	4.872	4.843	4.829	4.851
4.84	4.870	4.875	4.866	4.878	4.853	4.837	4.860
4.85	4.877	4.880	4.873	4.883	4.862	4.843	4.867
4.86	4.883	4.885	4.879	4.887	4.869	4.848	4.873
4.87	4.889	4.889	4.885	4.890	4.876	4.853	4.877
4.88	4.894	4.892	4.890	4.893	4.882	4.858	4.884
4.89	4.899	4.896	4.895	4.896	4.888	4.863	4.889
4.90	4.904	4.899	4.900	4.899	4.894	4.867	4.894
4.91	4.909	4.903	4.904	4.902	4.900	4.872	4.899
4.92	4.914	4.906	4.909	4.904	4.906	4.876	4.904
4.93	4.919	4.910	4.914	4.907	4.912	4.881	4.909
4.94	4.925	4.914	4.920	4.911	4.919	4.886	4.914
4.95	4.931	4.918	4.926	4.915	4.926	4.892	4.921
4.96	4.937	4.923	4.933	4.919	4.934	4.898	4.927
4.97	4.945	4.930	4.941	4.925	4.944	4.906	4.936
4.98	4.955	4.939	4.951	4.934	4.956	4.916	4.946
4.99	4.969	4.954	4.965	4.949	4.975	4.931	4.962
5.00	5.003	4.998	4.994	4.998	5.010	4.960	4.991

Tab.14: Wendepunkte aus Fourier-Reihe an theoretischen Daten; $pK_S=5$.

- 1: Ausgleichsgerade durch Wendepunkte mit der Koeffizientenanzahl $M/4$ bis $M/2$, extrapoliert auf 0 Koeffizienten.
- 2: Mittelwert der Wendepunkte aus 1
- 3: Wie 1, Koeffizientenanzahl $M/3$ bis $2M/3$
- 4: Mittelwert der Wendep. aus 3
- 5: Wie 1, von 5 bis M in 2-er Schritten
- 6: Wie 1, von 6 bis M in 2-er Schritten
- 7: Wie 1, Koeffizientenanzahl von 6 bis M .

L	VE	L	VE
5	4.635192	26	4.802163
6	4.796157	27	4.794937
7	4.786734	28	4.802456
8	4.794107	29	4.794986
9	4.798745	30	4.802407
10	4.772622	31	4.795523
11	4.822525	32	4.801431
12	4.776529	33	4.796695
13	4.814810	34	4.800601
14	4.776480	35	4.797671
15	4.815542	36	4.799478
16	4.782193	37	4.798745
17	4.808218	38	4.798843
18	4.787417	39	4.799234
19	4.805093	40	4.798355
20	4.792593	41	4.799527
21	4.800357	42	4.798404
22	4.797329	43	4.799282
23	4.797866	44	4.798550
24	4.800113	45	4.798794
25	4.795767		

Tab.15: Wendepunkt aus Fourier-Reihe (VE) in Abhängigkeit von der Koeffizientenanzahl (L);
Äquivalenzpunkt=4.800; $pK_S=5$.

L	VE	L	VE
6	4.820209	26	4.856049
7	4.846821	27	4.846381
8	4.820795	28	4.855610
9	4.851606	29	4.850629
10	4.804682	30	4.855463
11	4.870502	31	4.854828
12	4.812787	32	4.855170
13	4.859321	33	4.859076
14	4.818891	34	4.856049
15	4.857172	35	4.862153
16	4.829096	36	4.857758
17	4.849164	37	4.864545
18	4.839155	38	4.860785
19	4.845795	39	4.866156
20	4.846430	40	4.864643
21	4.842621	41	4.867572
22	4.852436	42	4.869135
23	4.842182	43	4.869281
24	4.854682	44	4.873432
25	4.843549	45	4.871576

Tab.16: VE(Fourier) in Abhängigkeit von L;
Äquivalenzpunkt=4.81; $pK_S=5$.

L	VE	L	VE
5	4.743316	26	4.889174
6	4.844497	27	4.881899
7	4.904360	28	4.886879
8	4.846928	29	4.886391
9	4.899038	30	4.885512
10	4.835561	31	4.889712
11	4.910561	32	4.884585
12	4.846840	33	4.892006
13	4.895327	34	4.885073
14	4.857778	35	4.892739
15	4.889838	36	4.886587
16	4.869985	37	4.892641
17	4.880825	38	4.889028
18	4.881313	39	4.891958
19	4.876919	40	4.891762
20	4.887075	41	4.891323
21	4.874526	42	4.894204
22	4.890737	43	4.891176
23	4.875161	44	4.895913
24	4.890200	45	4.891567
25	4.878042		

Tab.17: VE (Fourier) in Abhängigkeit von L (Koeffiz.-Anz.);
Äquivalenzpunkt=4.85; $pK_S=5$.

L	VE	L	VE
14	4.871974	30	4.893068
15	4.900734	31	4.898195
16	4.884133	32	4.891799
17	4.891164	33	4.899562
18	4.894875	34	4.891994
19	4.886867	35	4.899465
20	4.899318	36	4.893166
21	4.884523	37	4.898537
22	4.901662	38	4.895168
23	4.885158	39	4.897267
24	4.899953	40	4.897316
25	4.888088	41	4.896047
26	4.897902	42	4.899123
27	4.891652	43	4.895412
28	4.894972	44	4.900099
29	4.895656	45	4.895363

Tab.18: VE (Fourier) in Abhängigkeit von L (Koeff.-Anz.);
Äquivalenzpunkt=4.88; $pK_S=5$.

L	VE	L	VE
5	4.799210	26	4.907199
6	4.867014	27	4.902219
7	4.953684	28	4.903597
8	4.870529	29	4.905442
9	4.936887	30	4.901096
10	4.862570	31	4.906935
11	4.940549	32	4.899485
12	4.875559	33	4.907297
13	4.921360	34	4.899289
14	4.888694	35	4.906272
15	4.912912	36	4.900022
16	4.900266	37	4.904563
17	4.902756	38	4.901486
18	4.909934	39	4.902610
19	4.898069	40	4.902951
20	4.912619	41	4.900852
21	4.895822	42	4.903977
22	4.913303	43	4.899729
23	4.896360	44	4.904270
24	4.910227	45	4.899192
25	4.869143		

Tab.19: VE (Fourier) in Abhängigkeit von L (Koeff.-Anz.);
Äquivalenzpunkt=4.92; $pK_S=5$.

L	VE	L	VE
5	4.864074	26	4.932482
6	4.842004	27	4.932140
7	5.001384	28	4.928039
8	4.898693	29	4.933166
9	4.918234	30	4.925256
10	4.896593	31	4.932092
11	4.973986	32	4.923302
12	4.913000	33	4.929992
13	4.951525	34	4.922570
14	4.929406	35	4.926916
15	4.941125	36	4.922228
16	4.939513	37	4.923547
17	4.931164	38	4.922033
18	4.946349	39	4.920226
19	4.927013	40	4.921398
20	4.944982	41	4.917199
21	4.926134	42	4.920177
22	4.942394	43	4.914709
23	4.927453	44	4.918273
24	4.936925	45	4.912658
25	4.930383		

Tab.20: VE (Fourier) in Abhängigkeit von L (Koeff.-Anz.);
Äquivalenzpunkt=4.92; $pK_S=5$.

pK_S	3	4	5	6	7	8
VE	Wendepunkte					
4.80	4.798	4.798	4.798	4.799	4.802	4.810
4.81	4.860	4.853	4.842	4.828	4.817	4.819
4.82	4.869	4.864	4.857	4.845	4.831	4.828
4.83	4.874	4.871	4.865	4.856	4.842	4.836
4.84	4.878	4.875	4.871	4.863	4.852	4.844
4.85	4.881	4.879	4.875	4.869	4.860	4.852
4.86	4.883	4.882	4.879	4.875	4.867	4.859
4.87	4.886	4.884	4.883	4.879	4.873	4.867
4.88	4.888	4.887	4.885	4.883	4.879	4.874
4.89	4.889	4.889	4.888	4.887	4.885	4.881
4.90	4.891	4.891	4.891	4.890	4.890	4.888
4.91	4.893	4.893	4.894	4.894	4.895	4.895
4.92	4.895	4.895	4.896	4.898	4.901	4.902
4.93	4.897	4.898	4.899	4.902	4.907	4.910
4.94	4.899	4.900	4.903	4.907	4.914	4.918
4.95	4.902	4.904	4.907	4.912	4.921	4.926
4.96	4.905	4.907	4.912	4.919	4.931	4.935
4.97	4.908	4.912	4.918	4.928	4.942	4.944
4.98	4.914	4.919	4.928	4.940	4.955	4.954
4.99	4.925	4.932	4.944	4.961	4.972	4.963
5.00	5.000	5.000	4.999	4.997	4.990	4.974

Tab.21: Wendepunkte aus Fourier-Reihe mit $N/2=23$
Koeffizienten; N = Anzahl der Datenpunkte.

	pK_S			
VE	3	5	7	9
4.80	4.798	4.797	4.794	4.773
4.81	4.891	4.882	4.847	4.788
4.82	4.894	4.889	4.868	4.806
4.83	4.896	4.893	4.878	4.819
4.84	4.897	4.895	4.885	4.832
4.85	4.898	4.896	4.889	4.843
4.86	4.898	4.897	4.892	4.853
4.87	4.898	4.898	4.894	4.862
4.88	4.899	4.899	4.896	4.870
4.89	4.900	4.899	4.898	4.878
4.90	4.900	4.900	4.899	4.885
4.91	4.900	4.900	4.901	4.892
4.92	4.901	4.901	4.903	4.899
4.93	4.901	4.902	4.905	4.906
4.94	4.902	4.903	4.907	4.914
4.95	4.902	4.904	4.910	4.922
4.96	4.903	4.905	4.914	4.930
4.97	4.904	4.907	4.920	4.939
4.98	4.906	4.910	4.930	4.949
4.99	4.909	4.918	4.949	4.960
5.00	4.949	4.998	4.995	4.973

Tab.22: Wendepunkte aus natürlichen kubischen
Spline-Funktionen an theoretischen Daten.

	pK_S		
VE	4	6	8
4.80	4.798	4.796	4.789
4.81	4.888	4.869	4.824
4.82	4.892	4.883	4.845
4.83	4.895	4.888	4.859
4.84	4.896	4.892	4.868
4.85	4.897	4.894	4.876
4.86	4.898	4.895	4.882
4.87	4.898	4.897	4.887
4.88	4.899	4.898	4.891
4.89	4.899	4.899	4.895
4.90	4.900	4.900	4.898
4.91	4.900	4.901	4.902
4.92	4.901	4.902	4.905
4.93	4.901	4.903	4.909
4.94	4.902	4.904	4.914
4.95	4.903	4.906	4.919
4.96	4.904	4.908	4.926
4.97	4.905	4.911	4.935
4.98	4.907	4.916	4.946
4.99	4.912	4.930	4.964
5.00	4.998	4.997	4.989

Tab.23: Wendepunkt aus natürlichen kubischen
Spline-Funktionen an theoretischen Daten.

VE	4.800	4.850	4.900	4.920
	0.000	0.000	0.000	0.000
	3.882	4.069	3.788	3.778
	4.027	4.231	3.802	4.060
	4.250	4.450	4.062	4.060
	4.437	4.634	4.234	4.235
	<u>4.798</u>	<u>4.898</u>	4.447	4.447
	5.163	5.161	4.638	4.639
	5.349	5.354	<u>4.900</u>	<u>4.901</u>
	5.573	5.565	5.162	5.163
	5.717	5.741	5.353	5.352
	9.000	5.996	5.566	5.567
		6.022	5.738	5.736
		9.000	5.999	9.000
			6.004	
			9.000	

Tab.24: Wendepunkte ausgewählter Titrationsen vom pK_S 3 aus natürlichen kubischen Spline-Funktionen.

	pK _S			
	A	B		
VE	3	3	7	9
4.80	4.799	4.797	4.801	4.779
4.81	4.800	4.742	4.813	4.792
4.82	4.815	4.755	4.824	4.805
4.83	4.818	4.772	4.835	4.817
4.84	4.840	4.789	4.845	4.827
4.85	4.851	4.807	4.854	4.837
4.86	4.861	4.825	4.863	4.847
4.87	4.871	4.843	4.872	4.856
4.88	4.880	4.861	4.881	4.865
4.89	4.889	4.879	4.889	4.874
4.90	4.898	4.897	4.898	4.883
4.91	4.907	4.915	4.907	4.891
4.92	4.915	4.933	4.915	4.900
4.93	4.924	4.951	4.924	4.909
4.94	4.934	4.969	4.933	4.917
4.95	4.943	4.987	4.943	4.926
4.96	4.953	5.006	4.953	4.936
4.97	4.965	5.024	4.963	4.946
4.98	4.977	5.041	4.975	4.956
4.99	4.992	5.054	4.987	4.967
5.00	5.000	4.997	5.001	4.979

Tab.25: Werdepunkte aus kubischen Spline-Funktionen;
Datensätze wurden transformiert durch
Drehung des Koordinatenkreuzes um den Winkel

$$\arctg((y_N - y_1)/x_{N/2}) \quad (A)$$

$$\arctg((y_N - y_1)/x_N) \quad (B)$$

VE	XW	ABW%
4,80000	4,79678	-0,02549
4,81000	4,81123	0,02564
4,82000	4,82197	0,04087
4,83000	4,83248	0,05144
4,84000	4,84283	0,05846
4,85000	4,85332	0,06221
4,86000	4,86305	0,06276
4,87000	4,87293	0,06009
4,88000	4,88265	0,05435
4,89000	4,89224	0,04577
4,90000	4,90171	0,03486
4,91000	4,91110	0,02237
4,92000	4,92045	0,00919
4,93000	4,92982	-0,00358
4,94000	4,93927	-0,01485
4,95000	4,94883	-0,02363
4,96000	4,95856	-0,02946
4,97000	4,96848	-0,03050
4,98000	4,97864	-0,02739
4,99000	4,98907	-0,01870
5,00000	4,99944	-0,01122

Tab.26: Ergebnis aus Arsho; $pK_S=5$; $LZ0=4$; $Dx=0.2$.

VE	XW	ABW%
4,80000	4,79678	-0,02549
4,81000	4,81165	0,03851
4,82000	4,82297	0,06154
4,83000	4,83373	0,07719
4,84000	4,84421	0,08689
4,85000	4,85441	0,09102
4,86000	4,86446	0,08975
4,87000	4,87436	0,08335
4,88000	4,88353	0,07229
4,89000	4,89280	0,05736
4,90000	4,90194	0,03960
4,91000	4,91100	0,02031
4,92000	4,92005	0,00094
4,93000	4,92916	-0,01706
4,94000	4,93841	-0,03228
4,95000	4,94785	-0,04346
4,96000	4,95754	-0,04961
4,97000	4,96752	-0,04992
4,98000	4,97783	-0,04362
4,99000	4,98854	-0,02919
5,00000	4,99944	-0,01122

Tab.27: Ergebnis aus Arsho; $pK_S=5$; $LZ0=6$; $Dx=0.2$.

VE	XW	ABW%
4,80000	4,79878	-0,02549
4,81000	4,81260	0,05397
4,82000	4,82416	0,08639
4,83000	4,83522	0,10809
4,84000	4,84586	0,12097
4,85000	4,85609	0,12560
4,86000	4,86595	0,12241
4,87000	4,87546	0,11206
4,88000	4,88466	0,09553
4,89000	4,89363	0,07414
4,90000	4,90242	0,04942
4,91000	4,91114	0,02314
4,92000	4,91986	-0,00291
4,93000	4,92867	-0,02688
4,94000	4,93768	-0,04704
4,95000	4,94694	-0,06182
4,96000	4,95654	-0,06984
4,97000	4,96652	-0,06996
4,98000	4,97696	-0,06100
4,99000	4,98797	-0,04074
5,00000	4,99944	-0,01122

Tab.28: Ergebnis aus Arsho; $pK_S=5$; $Dx=0.2$; $LZ0=8$.

VE	XW	ABW%
4,80000	4,79878	-0,02549
4,81000	4,81350	0,07278
4,82000	4,82562	0,11651
4,83000	4,83702	0,14541
4,84000	4,84784	0,16190
4,85000	4,85810	0,16693
4,86000	4,86785	0,16145
4,87000	4,87714	0,14665
4,88000	4,88606	0,12416
4,89000	4,89469	0,09582
4,90000	4,90312	0,06367
4,91000	4,91146	0,02982
4,92000	4,91983	-0,00354
4,93000	4,92831	-0,03430
4,94000	4,93702	-0,06036
4,95000	4,94605	-0,07975
4,96000	4,95550	-0,09066
4,97000	4,96546	-0,09140
4,98000	4,97601	-0,08016
4,99000	4,98732	-0,05378
5,00000	4,99944	-0,01122

Tab.29: Ergebnis aus Arsho; $pK_S=5$; $Dx=0.2$; $LZ0=10$.

VE	XW	ABW%
4,80000	4,79878	-0,02549
4,81000	4,81462	0,09604
4,82000	4,82740	0,15355
4,83000	4,83922	0,19090
4,84000	4,85023	0,21134
4,85000	4,86050	0,21648
4,86000	4,87011	0,20805
4,87000	4,87916	0,18810
4,88000	4,88776	0,15893
4,89000	4,89601	0,12299
4,90000	4,90406	0,08277
4,91000	4,91200	0,04073
4,92000	4,91997	-0,00069
4,93000	4,92807	-0,03906
4,94000	4,93644	-0,07199
4,95000	4,94519	-0,09710
4,96000	4,95444	-0,11200
4,97000	4,96432	-0,11433
4,98000	4,97405	-0,10139
4,99000	4,98658	-0,06864
5,00000	4,99944	-0,01122

Tab.30: Ergebnis aus Arsho; $pK_S=5$; $Dx=0.2$; $LZ0=12$.

VE	XW	ABW%
4,80000	4,80406	0,00450
4,81000	4,81223	0,04628
4,82000	4,82272	0,05653
4,83000	4,83318	0,06583
4,84000	4,84355	0,07334
4,85000	4,85380	0,07842
4,86000	4,86392	0,08066
4,87000	4,87389	0,07992
4,88000	4,88373	0,07636
4,89000	4,89014	0,00277
4,90000	4,90308	0,06288
4,91000	4,91268	0,05460
4,92000	4,92229	0,04663
4,93000	4,93197	0,04004
4,94000	4,94177	0,03574
4,95000	4,95171	0,03453
4,96000	4,96183	0,03695
4,97000	4,97215	0,04326
4,98000	4,98266	0,05341
4,99000	4,99335	0,06710
5,00000	5,00394	0,07877

Tab.31: Ergebnis aus Arsho; $pK_S=8$; $Dx=0.2$; $LZ0=6$.

VE	XW	ABW%
4,80000	4,80527	0,10985
4,81000	4,81312	0,06482
4,82000	4,82377	0,07816
4,83000	4,83434	0,08996
4,84000	4,84480	0,09918
4,85000	4,85510	0,10506
4,86000	4,86521	0,10717
4,87000	4,87514	0,10549
4,88000	4,88490	0,10036
4,89000	4,89014	0,00277
4,90000	4,90406	0,08279
4,91000	4,91356	0,07245
4,92000	4,92308	0,06269
4,93000	4,93270	0,05471
4,94000	4,94245	0,04962
4,95000	4,95239	0,04830
4,96000	4,96255	0,05138
4,97000	4,97294	0,05907
4,98000	4,98355	0,07128
4,99000	4,99437	0,08754
5,00000	5,00505	0,10095

Tab.32: Ergebnis aus Arsho; $pK_S=8$; $Dx=0.2$; $LZ0=8$.

VE	XW	ABW%
4,80000	4,80707	0,14736
4,81000	4,81446	0,09279
4,82000	4,82526	0,10912
4,83000	4,83596	0,12339
4,84000	4,84650	0,13429
4,85000	4,85684	0,14096
4,86000	4,86695	0,14300
4,87000	4,87684	0,14048
4,88000	4,88654	0,13394
4,89000	4,89014	0,00277
4,90000	4,90552	0,11269
4,91000	4,91493	0,10048
4,92000	4,92438	0,08908
4,93000	4,93394	0,07985
4,94000	4,94366	0,07404
4,95000	4,95360	0,07266
4,96000	4,96379	0,07647
4,97000	4,97425	0,08561
4,98000	4,98498	0,09998
4,99000	4,99593	0,11893
5,00000	5,00667	0,13339

Tab.33: Ergebnis aus Arsho; $pK_S=8$; $Dx=0.2$; $LZ0=10$.

VE	XW	ABW%
4,80000	4,80970	0,20215
4,81000	4,81643	0,13368
4,82000	4,82737	0,15296
4,83000	4,83819	0,16957
4,84000	4,84651	0,18272
4,85000	4,85918	0,10937
4,86000	4,86930	0,19127
4,87000	4,87915	0,18794
4,88000	4,88830	0,18025
4,89000	4,89014	0,00277
4,90000	4,90762	0,15559
4,91000	4,91696	0,14179
4,92000	4,92634	0,12882
4,93000	4,93585	0,11862
4,94000	4,94555	0,11239
4,95000	4,95551	0,11140
4,96000	4,96575	0,11599
4,97000	4,97631	0,12688
4,98000	4,98716	0,14377
4,99000	4,99826	0,16557
5,00000	5,00951	0,18018

Tab.34: Ergebnis aus Arsho; $pK_S=8$; $Dx=0.2$; $LZ0=12$.

VE	XW	ABW%
4,80000	4,81357	0,28267
4,81000	4,81932	0,19369
4,82000	4,83039	0,21559
4,83000	4,84131	0,23423
4,84000	4,85230	0,24793
4,85000	4,86240	0,25574
4,86000	4,87251	0,25738
4,87000	4,88233	0,25326
4,88000	4,89192	0,24430
4,89000	4,89014	0,00277
4,90000	4,91042	0,21673
4,91000	4,91990	0,20162
4,92000	4,92924	0,18789
4,93000	4,93874	0,17722
4,94000	4,94845	0,17109
4,95000	4,95845	0,17073
4,96000	4,96877	0,17690
4,97000	4,97944	0,18994
4,98000	4,99043	0,20945
4,99000	5,00137	0,22781
5,00000	5,01238	0,24761

Tab.35: Ergebnis aus Arsho; $pK_S=8$; $Dx=0.2$; $LZ0=14$.

VE	XW	ABW%
0.480000E+01	0.480000E+01	0.952859E=05
0.481000E+01	0.481154E+01	0.320236E=01
0.482000E+01	0.482241E+01	0.500298E=01
0.483000E+01	0.483301E+01	0.622229E=01
0.484000E+01	0.484337E+01	0.696696E=01
0.485000E+01	0.485352E+01	0.726395E=01
0.486000E+01	0.486346E+01	0.712475E=01
0.487000E+01	0.487320E+01	0.656860E=01
0.488000E+01	0.488275E+01	0.563420E=01
0.489000E+01	0.489214E+01	0.438502E=01
0.490000E+01	0.489942E+01	=0.118829E=01
0.491000E+01	0.490870E+01	=0.265588E=01
0.492000E+01	0.491806E+01	=0.394912E=01
0.493000E+01	0.492756E+01	=0.494723E=01
0.494000E+01	0.493723E+01	=0.561047E=01
0.495000E+01	0.494708E+01	=0.589597E=01
0.496000E+01	0.495713E+01	=0.578603E=01
0.497000E+01	0.496738E+01	=0.526347E=01
0.498000E+01	0.497786E+01	=0.429713E=01
0.499000E+01	0.498860E+01	=0.279582E=01
0.500000E+01	0.500000E+01	0.104250E=04

Tab.36: Ergebnis aus Arsho; LZ0=6; Dx=0.2; $pK_S=3$.

VE	XW	ABW%
0.480000E+01	0.480000E+01	0.193552E=03
0.481000E+01	0.481185E+01	0.385166E=01
0.482000E+01	0.482297E+01	0.615476E=01
0.483000E+01	0.483373E+01	0.771923E=01
0.484000E+01	0.484421E+01	0.868957E=01
0.485000E+01	0.485441E+01	0.910195E=01
0.486000E+01	0.486436E+01	0.897238E=01
0.487000E+01	0.487406E+01	0.832690E=01
0.488000E+01	0.488352E+01	0.721562E=01
0.489000E+01	0.489280E+01	0.571806E=01
0.490000E+01	0.490193E+01	0.394154E=01
0.491000E+01	0.490857E+01	=0.290761E=01
0.492000E+01	0.491781E+01	=0.445772E=01
0.493000E+01	0.492719E+01	=0.570512E=01
0.494000E+01	0.493677E+01	=0.653832E=01
0.495000E+01	0.494657E+01	=0.692229E=01
0.496000E+01	0.495662E+01	=0.682334E=01
0.497000E+01	0.496690E+01	=0.623127E=01
0.498000E+01	0.497747E+01	=0.508331E=01
0.499000E+01	0.498838E+01	=0.324336E=01
0.500000E+01	0.500001E+01	0.186526E=03

Tab.37: Ergebnis aus Arsho; LZ0=6; Dx=0.2; $pK_S=5$.

VE	XW	ABW%
0.480000E+01	0.480000E+01	0.135390E-02
0.481000E+01	0.481164E+01	0.341633E-01
0.482000E+01	0.482280E+01	0.580893E-01
0.483000E+01	0.483361E+01	0.746410E-01
0.484000E+01	0.484412E+01	0.850471E-01
0.485000E+01	0.485435E+01	0.897196E-01
0.486000E+01	0.486432E+01	0.888612E-01
0.487000E+01	0.487403E+01	0.827608E-01
0.488000E+01	0.488351E+01	0.719414E-01
0.489000E+01	0.489280E+01	0.572174E-01
0.490000E+01	0.490194E+01	0.396813E-01
0.491000E+01	0.490859E+01	-0.288000E-01
0.492000E+01	0.491783E+01	-0.440609E-01
0.493000E+01	0.492723E+01	-0.562593E-01
0.494000E+01	0.493683E+01	-0.642633E-01
0.495000E+01	0.494665E+01	-0.676963E-01
0.496000E+01	0.495671E+01	-0.662313E-01
0.497000E+01	0.496703E+01	-0.597700E-01
0.498000E+01	0.497764E+01	-0.473837E-01
0.499000E+01	0.498861E+01	-0.278706E-01
0.500000E+01	0.500006E+01	0.121146E-02

Tab.38: Ergebnis aus Arsho; LZ0=6; Dx=0.2; $pK_S=6$.

VE	XW	ABW%
0.480000E+01	0.480173E+01	0.360070E-01
0.481000E+01	0.481223E+01	0.463228E-01
0.482000E+01	0.482273E+01	0.565674E-01
0.483000E+01	0.483318E+01	0.658537E-01
0.484000E+01	0.484355E+01	0.733554E-01
0.485000E+01	0.485380E+01	0.784256E-01
0.486000E+01	0.486392E+01	0.806427E-01
0.487000E+01	0.487389E+01	0.798710E-01
0.488000E+01	0.488372E+01	0.762794E-01
0.489000E+01	0.489344E+01	0.703346E-01
0.490000E+01	0.490308E+01	0.627637E-01
0.491000E+01	0.490916E+01	-0.170848E-01
0.492000E+01	0.491887E+01	-0.229211E-01
0.493000E+01	0.492870E+01	-0.264513E-01
0.494000E+01	0.493866E+01	-0.270656E-01
0.495000E+01	0.494879E+01	-0.244047E-01
0.496000E+01	0.495909E+01	-0.183400E-01
0.497000E+01	0.496956E+01	-0.894512E-02
0.498000E+01	0.498017E+01	0.333590E-02
0.499000E+01	0.499091E+01	0.182833E-01
0.500000E+01	0.500168E+01	0.336031E-01

Tab.39: Ergebnis aus Arsho; LZ0=6; $pK_S=8$; Dx=0.2.

VE	XW	ABW%
0.480000E+01	0.481959E+01	0.408070E+00
0.481000E+01	0.482955E+01	0.406388E+00
0.482000E+01	0.483957E+01	0.405140E+00
0.483000E+01	0.484965E+01	0.406893E+00
0.484000E+01	0.485981E+01	0.409385E+00
0.485000E+01	0.487006E+01	0.413525E+00
0.486000E+01	0.488038E+01	0.419399E+00
0.487000E+01	0.489080E+01	0.427064E+00
0.488000E+01	0.490130E+01	0.436547E+00
0.489000E+01	0.491190E+01	0.447839E+00
0.490000E+01	0.492258E+01	0.460878E+00
0.491000E+01	0.493335E+01	0.475544E+00
0.492000E+01	0.494419E+01	0.491636E+00
0.493000E+01	0.494123E+01	0.227699E+00
0.494000E+01	0.495208E+01	0.244621E+00
0.495000E+01	0.496295E+01	0.261655E+00
0.496000E+01	0.497380E+01	0.278225E+00
0.497000E+01	0.498460E+01	0.293679E+00
0.498000E+01	0.499530E+01	0.307301E+00
0.499000E+01	0.500970E+01	0.394870E+00
0.500000E+01	0.501961E+01	0.392216E+00

Tab.40: Ergebnis aus Arsho; LZ0=6; Dx=0.2; $pK_S=9$.

VE	XW	ABW%
0.480000E+01	0.480016E+01	0.326062E-02
0.481000E+01	0.481106E+01	0.219384E-01
0.482000E+01	0.482186E+01	0.386893E-01
0.483000E+01	0.483251E+01	0.519017E-01
0.484000E+01	0.484295E+01	0.609493E-01
0.485000E+01	0.485318E+01	0.656187E-01
0.486000E+01	0.486320E+01	0.658901E-01
0.487000E+01	0.487302E+01	0.619303E-01
0.488000E+01	0.488264E+01	0.541358E-01
0.489000E+01	0.489211E+01	0.431665E-01
0.490000E+01	0.490147E+01	0.290348E-01
0.491000E+01	0.490877E+01	-0.250594E-01
0.492000E+01	0.491821E+01	-0.362918E-01
0.493000E+01	0.492779E+01	-0.447621E-01
0.494000E+01	0.493754E+01	-0.498177E-01
0.495000E+01	0.494748E+01	-0.510024E-01
0.496000E+01	0.495761E+01	-0.481198E-01
0.497000E+01	0.496796E+01	-0.410634E-01
0.498000E+01	0.497851E+01	-0.298706E-01
0.499000E+01	0.498926E+01	-0.148400E-01
0.500000E+01	0.500015E+01	0.302822E-02

Tab.41: Ergebnis aus Arsho; LZ0=6; Dx=0.2; $pK_S=5$; $C_R=0.001$.

VE	XW	ABW%
0.480000E+01	0.480006E+01	0.118004E-02
0.481000E+01	0.481161E+01	0.335228E-01
0.482000E+01	0.482273E+01	0.567051E-01
0.483000E+01	0.483351E+01	0.726556E-01
0.484000E+01	0.484400E+01	0.826433E-01
0.485000E+01	0.485422E+01	0.870772E-01
0.486000E+01	0.486419E+01	0.861530E-01
0.487000E+01	0.487390E+01	0.801474E-01
0.488000E+01	0.488339E+01	0.695629E-01
0.489000E+01	0.489270E+01	0.551863E-01
0.490000E+01	0.490187E+01	0.380775E-01
0.491000E+01	0.490861E+01	-0.283373E-01
0.492000E+01	0.491786E+01	-0.434359E-01
0.493000E+01	0.492728E+01	-0.551115E-01
0.494000E+01	0.493689E+01	-0.629144E-01
0.495000E+01	0.494672E+01	-0.662640E-01
0.496000E+01	0.495678E+01	-0.648221E-01
0.497000E+01	0.496709E+01	-0.585563E-01
0.498000E+01	0.497768E+01	-0.465490E-01
0.499000E+01	0.498862E+01	-0.275808E-01
0.500000E+01	0.500005E+01	0.105705E-02

Tab.42: Ergebnis aus Arsho; LZ0=6; Dx=0.2; $\nu K_S=5$; $C_R=0.01$.

VE	XW	ABW%
0.480000E+01	0.480001E+01	0.193552E-03
0.481000E+01	0.481185E+01	0.385166E-01
0.482000E+01	0.482297E+01	0.615476E-01
0.483000E+01	0.483373E+01	0.771923E-01
0.484000E+01	0.484421E+01	0.868957E-01
0.485000E+01	0.485441E+01	0.910195E-01
0.486000E+01	0.486436E+01	0.897238E-01
0.487000E+01	0.487406E+01	0.832690E-01
0.488000E+01	0.488352E+01	0.721562E-01
0.489000E+01	0.489280E+01	0.571806E-01
0.490000E+01	0.490193E+01	0.394154E-01
0.491000E+01	0.490857E+01	-0.290761E-01
0.492000E+01	0.491781E+01	-0.445772E-01
0.493000E+01	0.492719E+01	-0.570512E-01
0.494000E+01	0.493677E+01	-0.653832E-01
0.495000E+01	0.494657E+01	-0.692229E-01
0.496000E+01	0.495662E+01	-0.682334E-01
0.497000E+01	0.496690E+01	-0.623127E-01
0.498000E+01	0.497747E+01	-0.508331E-01
0.499000E+01	0.498838E+01	-0.324336E-01
0.500000E+01	0.500001E+01	0.186326E-03

Tab.43: Ergebnis aus Arsho; LZ0=6; Dx=0.2; $\nu K_S=5$; $C_R=0.1$.

VE	XW	ABW%
0.480000E+01	0.481959E+01	0.408070E+00
0.481000E+01	0.482955E+01	0.406388E+00
0.482000E+01	0.483957E+01	0.405940E+00
0.483000E+01	0.484965E+01	0.406893E+00
0.484000E+01	0.485981E+01	0.409385E+00
0.485000E+01	0.487006E+01	0.413525E+00
0.486000E+01	0.488038E+01	0.419399E+00
0.487000E+01	0.489080E+01	0.427064E+00
0.488000E+01	0.490130E+01	0.436547E+00
0.489000E+01	0.491190E+01	0.447839E+00
0.490000E+01	0.492258E+01	0.460878E+00
0.491000E+01	0.493335E+01	0.475544E+00
0.492000E+01	0.494419E+01	0.491636E+00
0.493000E+01	0.494123E+01	0.227699E+00
0.494000E+01	0.495208E+01	0.244621E+00
0.495000E+01	0.496295E+01	0.261655E+00
0.496000E+01	0.497380E+01	0.278225E+00
0.497000E+01	0.498460E+01	0.293679E+00
0.498000E+01	0.499530E+01	0.307301E+00
0.499000E+01	0.500970E+01	0.394870E+00
0.500000E+01	0.501961E+01	0.392216E+00

Tab.44: Ergebnis aus Arsho; LZ0=6; Dx=0.2; $pK_S=9$; $C_R=0.1$.

VE	XW	ABW%
0.480000E+01	0.480411E+01	0.855691E-01
0.481000E+01	0.481429E+01	0.891217E-01
0.482000E+01	0.482448E+01	0.930498E-01
0.483000E+01	0.483468E+01	0.969015E-01
0.484000E+01	0.484486E+01	0.100469E+00
0.485000E+01	0.485502E+01	0.103513E+00
0.486000E+01	0.486513E+01	0.105601E+00
0.487000E+01	0.487520E+01	0.106812E+00
0.488000E+01	0.488523E+01	0.107247E+00
0.489000E+01	0.489523E+01	0.106961E+00
0.490000E+01	0.490523E+01	0.106675E+00
0.491000E+01	0.491524E+01	0.106684E+00
0.492000E+01	0.492012E+01	0.248979E-02
0.493000E+01	0.493027E+01	0.542838E-02
0.494000E+01	0.494031E+01	0.104219E-01
0.495000E+01	0.495088E+01	0.176856E-01
0.496000E+01	0.496135E+01	0.273031E-01
0.497000E+01	0.497195E+01	0.392152E-01
0.498000E+01	0.498265E+01	0.532118E-01
0.499000E+01	0.499344E+01	0.689257E-01
0.500000E+01	0.500403E+01	0.806629E-01

Tab.45: Ergebnis aus Arsho; LZ0=6; Dx=0.2; $pK_S=9$; $C_R=0.5$

VE	XW	ABW%
0.480000E+01	0.480237E+01	0.493552E-01
0.481000E+01	0.481276E+01	0.573834E-01
0.482000E+01	0.482316E+01	0.655034E-01
0.483000E+01	0.483353E+01	0.730075E-01
0.484000E+01	0.484383E+01	0.792120E-01
0.485000E+01	0.485405E+01	0.835832E-01
0.486000E+01	0.486417E+01	0.857539E-01
0.487000E+01	0.487417E+01	0.856151E-01
0.488000E+01	0.488407E+01	0.833041E-01
0.489000E+01	0.489387E+01	0.792080E-01
0.490000E+01	0.490362E+01	0.739330E-01
0.491000E+01	0.490934E+01	-0.133816E-01
0.492000E+01	0.491916E+01	-0.170432E-01
0.493000E+01	0.492908E+01	-0.185918E-01
0.494000E+01	0.493914E+01	-0.175095E-01
0.495000E+01	0.494933E+01	-0.134715E-01
0.496000E+01	0.495968E+01	-0.646847E-02
0.497000E+01	0.497018E+01	0.366999E-02
0.498000E+01	0.498083E+01	0.165802E-01
0.499000E+01	0.499159E+01	0.318349E-01
0.500000E+01	0.500232E+01	0.463114E-01

Tab.46: Ergebnis aus Arsho; LZ0=6; Dx=0.2; $pK_S=9$; $C_R=1.0$.

VE	XW	ABW%
0.480000E+01	0.480002E+01	0.431802E-03
0.481000E+01	0.481303E+01	0.629542E-01
0.482000E+01	0.482486E+01	0.100748E+00
0.483000E+01	0.483608E+01	0.125900E+00
0.484000E+01	0.484680E+01	0.140492E+00
0.485000E+01	0.485704E+01	0.145210E+00
0.486000E+01	0.486686E+01	0.141079E+00
0.487000E+01	0.487626E+01	0.128613E+00
0.488000E+01	0.488533E+01	0.109209E+00
0.489000E+01	0.489413E+01	0.844283E-01
0.490000E+01	0.490275E+01	0.560643E-01
0.491000E+01	0.490880E+01	-0.243982E-01
0.492000E+01	0.491752E+01	-0.503169E-01
0.493000E+01	0.492644E+01	-0.722058E-01
0.494000E+01	0.493561E+01	-0.888172E-01
0.495000E+01	0.494513E+01	-0.984036E-01
0.496000E+01	0.495502E+01	-0.100486E+00
0.497000E+01	0.496532E+01	-0.940846E-01
0.498000E+01	0.497611E+01	-0.781831E-01
0.499000E+01	0.498748E+01	-0.504653E-01
0.500000E+01	0.500002E+01	0.398204E-03

Tab.47: Ergebnis aus Arsho; LZ0=9; Dx=0.2; $pK_S=5$; $C_R=0.1$.

VE	XH	ABW%
0.480000E+01	0.480298E+01	0.621825E-01
0.481000E+01	0.481372E+01	0.774400E-01
0.482000E+01	0.482445E+01	0.922838E-01
0.483000E+01	0.483510E+01	0.105499E+00
0.484000E+01	0.484559E+01	0.115455E+00
0.485000E+01	0.485590E+01	0.121608E+00
0.486000E+01	0.486601E+01	0.123573E+00
0.487000E+01	0.487591E+01	0.121369E+00
0.488000E+01	0.488564E+01	0.115345E+00
0.489000E+01	0.489522E+01	0.106755E+00
0.490000E+01	0.490471E+01	0.961440E-01
0.491000E+01	0.491030E+01	0.604000E-02
0.492000E+01	0.491987E+01	-0.270968E-02
0.493000E+01	0.492957E+01	-0.881996E-02
0.494000E+01	0.493941E+01	-0.119145E-01
0.495000E+01	0.494948E+01	-0.104807E-01
0.496000E+01	0.495978E+01	-0.449635E-02
0.497000E+01	0.497030E+01	0.600957E-02
0.498000E+01	0.498103E+01	0.206454E-01
0.499000E+01	0.499193E+01	0.386606E-01
0.500000E+01	0.500282E+01	0.564307E-01

Tab.48: Ergebnis aus Arsho; LZ0=9; Dx=0.2; pK_S=8; C_R=0.1.

VE	XW	ABW%
0.480000E+01	0.480000E+01	0.927685E-03
0.481000E+01	0.481462E+01	0.960624E-01
0.482000E+01	0.482740E+01	0.153557E+00
0.483000E+01	0.483923E+01	0.191201E+00
0.484000E+01	0.485023E+01	0.211351E+00
0.485000E+01	0.486050E+01	0.216527E+00
0.486000E+01	0.487012E+01	0.208201E+00
0.487000E+01	0.487917E+01	0.188391E+00
0.488000E+01	0.488778E+01	0.159356E+00
0.489000E+01	0.489604E+01	0.123478E+00
0.490000E+01	0.490408E+01	0.832104E-01
0.491000E+01	0.490934E+01	-0.135339E-01
0.492000E+01	0.491748E+01	-0.511567E-01
0.493000E+01	0.492585E+01	-0.842563E-01
0.494000E+01	0.493452E+01	-0.110857E+00
0.495000E+01	0.494365E+01	-0.128372E+00
0.496000E+01	0.495329E+01	-0.135329E+00
0.497000E+01	0.496353E+01	-0.130161E+00
0.498000E+01	0.497449E+01	-0.110673E+00
0.499000E+01	0.498636E+01	-0.728832E-01
0.500000E+01	0.500004E+01	0.832073E-03

Tab.49: Ergebnis aus Arsho; LZ0=12; pK_S=5; C_R=0.1.

VE	XW	ABW%
0.480000E+01	0.480121E+01	0.251667E-01
0.481000E+01	0.481382E+01	0.794566E-01
0.482000E+01	0.482620E+01	0.128573E+00
0.483000E+01	0.483804E+01	0.166385E+00
0.484000E+01	0.484926E+01	0.191327E+00
0.485000E+01	0.485970E+01	0.200099E+00
0.486000E+01	0.486955E+01	0.196588E+00
0.487000E+01	0.487885E+01	0.181708E+00
0.488000E+01	0.488769E+01	0.157560E+00
0.489000E+01	0.489619E+01	0.126543E+00
0.490000E+01	0.490447E+01	0.911693E-01
0.491000E+01	0.490976E+01	-0.490992E-02
0.492000E+01	0.491815E+01	-0.375981E-01
0.493000E+01	0.492674E+01	-0.661225E-01
0.494000E+01	0.493572E+01	-0.865905E-01
0.495000E+01	0.494512E+01	-0.986235E-01
0.496000E+01	0.495506E+01	-0.996902E-01
0.497000E+01	0.496561E+01	-0.883014E-01
0.498000E+01	0.497684E+01	-0.635070E-01
0.499000E+01	0.498834E+01	-0.332210E-01
0.500000E+01	0.500110E+01	0.219970E-01

Tab.50: Ergebnis aus Arsho; LZ0=12; $pK_S=7$; $C_R=0.1$.

VE	XW	ABW%
0.499900E+01	0.499900E+01	0.103028E-05
0.499905E+01	0.499905E+01	-0.740692E-06
0.499910E+01	0.499910E+01	0.283471E-05
0.499915E+01	0.499915E+01	0.583241E-05
0.499920E+01	0.499920E+01	0.806758E-05
0.499925E+01	0.499925E+01	0.937725E-05
0.499930E+01	0.499930E+01	0.970322E-05
0.499935E+01	0.499935E+01	0.899308E-05
0.499940E+01	0.499940E+01	0.724685E-05
0.499945E+01	0.499945E+01	-0.143766E-04
0.499950E+01	0.499950E+01	-0.429347E-04
0.499955E+01	0.499955E+01	0.868982E-04
0.499960E+01	0.499960E+01	0.660715E-04
0.499965E+01	0.499965E+01	0.610074E-04
0.499970E+01	0.499970E+01	0.545697E-04
0.499975E+01	0.499975E+01	0.469852E-04
0.499980E+01	0.499980E+01	0.384869E-04
0.499985E+01	0.499985E+01	0.293832E-04
0.499990E+01	0.499990E+01	0.199419E-04
0.499995E+01	0.499995E+01	0.104017E-04
0.500000E+01	0.500000E+01	0.101281E-05

Tab.51: Ergebnis aus Arsho; LZ0=6; $pK_S=5$; $Dx=0.001$.

VE	XW	ABW%
0.499000E+01	0.499000E+01	0.226952E=04
0.499050E+01	0.499050E+01	0.398315E=04
0.499100E+01	0.499100E+01	0.632019E=04
0.499150E+01	0.499150E+01	0.832602E=04
0.499200E+01	0.499200E+01	0.989879E=04
0.499250E+01	0.499251E+01	0.109710E=03
0.499300E+01	0.499301E+01	0.114460E=03
0.499350E+01	0.499351E+01	0.117288E=03
0.499400E+01	0.499401E+01	0.115781E=03
0.499450E+01	0.499451E+01	0.114308E=03
0.499500E+01	0.499500E+01	-0.523087E=04
0.499550E+01	0.499550E+01	-0.777854E=04
0.499600E+01	0.499599E+01	-0.109636E=03
0.499650E+01	0.499649E+01	-0.104104E=03
0.499700E+01	0.499700E+01	-0.881399E=04
0.499750E+01	0.499750E+01	-0.970631E=04
0.499800E+01	0.499800E+01	-0.841985E=04
0.499850E+01	0.499850E+01	-0.655928E=04
0.499900E+01	0.499900E+01	-0.412062E=04
0.499950E+01	0.499950E+01	-0.116786E=04
0.500000E+01	0.500000E+01	0.226370E=04

Tab.52: Ergebnis aus Arsho; LZ0=6; $pK_S=5$; $Dx=0.01$.

VE	XW	ABW%
0.495000E+01	0.495000E+01	0.536034E=04
0.495250E+01	0.495258E+01	0.152453E=02
0.495500E+01	0.495513E+01	0.264781E=02
0.495750E+01	0.495767E+01	0.343149E=02
0.496000E+01	0.496019E+01	0.392279E=02
0.496250E+01	0.496271E+01	0.413532E=02
0.496500E+01	0.496520E+01	0.407426E=02
0.496750E+01	0.496769E+01	0.374689E=02
0.497000E+01	0.497016E+01	0.317179E=02
0.497250E+01	0.497262E+01	0.238549E=02
0.497500E+01	0.497495E+01	-0.109043E=02
0.497750E+01	0.497740E+01	-0.202489E=02
0.498000E+01	0.497986E+01	-0.282413E=02
0.498250E+01	0.498233E+01	-0.342138E=02
0.498500E+01	0.498481E+01	-0.377915E=02
0.498750E+01	0.498731E+01	-0.387610E=02
0.499000E+01	0.498982E+01	-0.370522E=02
0.499250E+01	0.499234E+01	-0.325924E=02
0.499500E+01	0.499487E+01	-0.251980E=02
0.499750E+01	0.499743E+01	-0.138962E=02
0.500000E+01	0.500000E+01	0.528758E=04

Tab.53: Ergebnis aus Arsho; LZ0=6; $pK_S=5$; $Dx=0.05$.

VE	XW	ABW%
0.492500E+01	0.492500E+01	0.848842E-04
0.492875E+01	0.492894E+01	0.388148E-02
0.493250E+01	0.493282E+01	0.653381E-02
0.493625E+01	0.493666E+01	0.832143E-02
0.494000E+01	0.494046E+01	0.938816E-02
0.494375E+01	0.494424E+01	0.990352E-02
0.494750E+01	0.494798E+01	0.973949E-02
0.495125E+01	0.495169E+01	0.896067E-02
0.495500E+01	0.495538E+01	0.761148E-02
0.495875E+01	0.495904E+01	0.577674E-02
0.496250E+01	0.496238E+01	-0.232935E-02
0.496625E+01	0.496603E+01	-0.452007E-02
0.497000E+01	0.496968E+01	-0.639592E-02
0.497375E+01	0.497336E+01	-0.781831E-02
0.497750E+01	0.497707E+01	-0.869959E-02
0.498125E+01	0.498080E+01	-0.898798E-02
0.498500E+01	0.498457E+01	-0.866519E-02
0.498875E+01	0.498837E+01	-0.771239E-02
0.499250E+01	0.499220E+01	-0.608144E-02
0.499625E+01	0.499607E+01	-0.354987E-02
0.500000E+01	0.500000E+01	0.831613E-04

Tab.54: Ergebnis aus Arsho; LZ0=6; $pK_S=5$; $Dx=0.075$.

VE	XW	ABW%
0.490000E+01	0.490001E+01	0.117527E-03
0.490500E+01	0.490537E+01	0.751204E-02
0.491000E+01	0.491061E+01	0.123954E-01
0.491500E+01	0.491577E+01	0.156999E-01
0.492000E+01	0.492087E+01	0.177352E-01
0.492500E+01	0.492592E+01	0.185804E-01
0.493000E+01	0.493090E+01	0.182682E-01
0.493500E+01	0.493583E+01	0.168358E-01
0.494000E+01	0.494071E+01	0.143632E-01
0.494500E+01	0.494554E+01	0.110080E-01
0.495000E+01	0.494981E+01	-0.391261E-02
0.495500E+01	0.495461E+01	-0.793766E-02
0.496000E+01	0.495944E+01	-0.113835E-01
0.496500E+01	0.496430E+01	-0.140253E-01
0.497000E+01	0.496922E+01	-0.157005E-01
0.497500E+01	0.497419E+01	-0.163083E-01
0.498000E+01	0.497921E+01	-0.158109E-01
0.498500E+01	0.498429E+01	-0.141704E-01
0.499000E+01	0.498944E+01	-0.112979E-01
0.499500E+01	0.499466E+01	-0.682238E-02
0.500000E+01	0.500001E+01	0.114675E-03

Tab.55: Ergebnis aus Arsho; LZ0=6; $pK_S=5$; $Dx=0.1$.

VE	XW	ABW%
0.485000E+01	0.485001E+01	0.157324E=03
0.485750E+01	0.485844E+01	0.192770E=01
0.486500E+01	0.486652E+01	0.311468E=01
0.487250E+01	0.487441E+01	0.391846E=01
0.488000E+01	0.488215E+01	0.441583E=01
0.488750E+01	0.488976E+01	0.462571E=01
0.489500E+01	0.489723E+01	0.455480E=01
0.490250E+01	0.490457E+01	0.421374E=01
0.491000E+01	0.491178E+01	0.362549E=01
0.491750E+01	0.491889E+01	0.282941E=01
0.492500E+01	0.492462E+01	=0.769163E=02
0.493250E+01	0.493163E+01	=0.172827E=01
0.494000E+01	0.493874E+01	=0.254917E=01
0.494750E+01	0.494592E+01	=0.319074E=01
0.495500E+01	0.495321E+01	=0.361302E=01
0.496250E+01	0.496062E+01	=0.378870E=01
0.497000E+01	0.496816E+01	=0.370619E=01
0.497750E+01	0.497583E+01	=0.335378E=01
0.498500E+01	0.498365E+01	=0.270979E=01
0.499250E+01	0.499165E+01	=0.169836E=01
0.500000E+01	0.500001E+01	0.151899E=03

Tab.56: Ergebnis aus Arsho; LZ0=6; $pK_S=5$; $Dx=0.15$.

VE	XW	ABW%
0.470000E+01	0.469301E+01	=0.148825E+00
0.471500E+01	0.470696E+01	=0.170559E+00
0.473000E+01	0.472146E+01	=0.180648E+00
0.474500E+01	0.473657E+01	=0.177617E+00
0.476000E+01	0.475238E+01	=0.160179E+00
0.477500E+01	0.476897E+01	=0.126271E+00
0.479000E+01	0.478668E+01	=0.693392E=01
0.480500E+01	0.480717E+01	0.450755E=01
0.482000E+01	0.482608E+01	0.126190E+00
0.483500E+01	0.484365E+01	0.178965E+00
0.485000E+01	0.486040E+01	0.214335E+00
0.486500E+01	0.487642E+01	0.234716E+00
0.488000E+01	0.489174E+01	0.240508E+00
0.489500E+01	0.490641E+01	0.233181E+00
0.491000E+01	0.492048E+01	0.213436E+00
0.492500E+01	0.493402E+01	0.183182E+00
0.494000E+01	0.494715E+01	0.144695E+00
0.495500E+01	0.495999E+01	0.100655E+00
0.497000E+01	0.496663E+01	=0.677982E=01
0.498500E+01	0.497986E+01	=0.103065E+00
0.500000E+01	0.499345E+01	=0.131098E+00

Tab.57: Ergebnis aus Arsho; LZ0=6; $pK_S=5$; $Dx=0.3$.

VE	XW	ABW%
0.499900E+01	0.499883E+01	-0.335254E-02
0.499905E+01	0.499888E+01	-0.332344E-02
0.499910E+01	0.499894E+01	-0.329441E-02
0.499915E+01	0.499899E+01	-0.326506E-02
0.499920E+01	0.499902E+01	-0.323508E-02
0.499925E+01	0.499906E+01	-0.320265E-02
0.499930E+01	0.499911E+01	-0.317504E-02
0.499935E+01	0.499916E+01	-0.314675E-02
0.499940E+01	0.499921E+01	-0.311861E-02
0.499945E+01	0.499926E+01	-0.308953E-02
0.499950E+01	0.499932E+01	-0.306033E-02
0.499955E+01	0.499937E+01	-0.303074E-02
0.499960E+01	0.499942E+01	-0.300074E-02
0.499965E+01	0.499947E+01	-0.297021E-02
0.499970E+01	0.499952E+01	-0.293928E-02
0.499975E+01	0.499958E+01	-0.290783E-02
0.499980E+01	0.499963E+01	-0.287584E-02
0.499985E+01	0.499968E+01	-0.284335E-02
0.499990E+01	0.499973E+01	-0.281034E-02
0.499995E+01	0.499978E+01	-0.277681E-02
0.500000E+01	0.499983E+01	-0.274272E-02

Tab.58: Ergebnis aus Arsho; LZ0=6; $pK_S=7$; $Dx=0.001$.

VE	XW	ABW%
0.499900E+01	0.4999001E+01	0.156794E-03
0.499905E+01	0.4999052E+01	0.331493E-03
0.499910E+01	0.4999105E+01	0.102521E-02
0.499915E+01	0.4999158E+01	0.170256E-02
0.499920E+01	0.4999212E+01	0.234239E-02
0.499925E+01	0.4999265E+01	0.292294E-02
0.499930E+01	0.4999317E+01	0.342363E-02
0.499935E+01	0.4999369E+01	0.382663E-02
0.499940E+01	0.4999421E+01	0.411842E-02
0.499945E+01	0.4999470E+01	0.397263E-02
0.499950E+01	0.4999510E+01	0.209719E-02
0.499955E+01	0.4999564E+01	0.272738E-02
0.499960E+01	0.4999613E+01	0.266618E-02
0.499965E+01	0.4999663E+01	0.255337E-02
0.499970E+01	0.4999712E+01	0.235497E-02
0.499975E+01	0.4999760E+01	0.209170E-02
0.499980E+01	0.4999809E+01	0.177188E-02
0.499985E+01	0.4999857E+01	0.140421E-02
0.499990E+01	0.4999903E+01	0.997324E-03
0.499995E+01	0.4999953E+01	0.559533E-03
0.500000E+01	0.500001E+01	0.129943E-03

Tab.59: Ergebnis aus Arsho; LZ0=6; $pK_S=7$; $Dx=0.01$.

VE	XW	ABW%
0.495000E+01	0.495009E+01	0.184717E-02
0.495250E+01	0.495261E+01	0.214789E-02
0.495500E+01	0.495513E+01	0.256324E-02
0.495750E+01	0.495764E+01	0.279298E-02
0.496000E+01	0.496015E+01	0.296532E-02
0.496250E+01	0.496265E+01	0.311397E-02
0.496500E+01	0.496516E+01	0.316917E-02
0.496750E+01	0.496766E+01	0.312560E-02
0.497000E+01	0.497015E+01	0.298916E-02
0.497250E+01	0.497264E+01	0.277745E-02
0.497500E+01	0.497493E+01	-0.131271E-02
0.497750E+01	0.497742E+01	-0.155355E-02
0.498000E+01	0.497992E+01	-0.170507E-02
0.498250E+01	0.498241E+01	-0.174096E-02
0.498500E+01	0.498492E+01	-0.163990E-02
0.498750E+01	0.498743E+01	-0.139064E-02
0.499000E+01	0.498995E+01	-0.991753E-03
0.499250E+01	0.499248E+01	-0.449247E-03
0.499500E+01	0.499501E+01	0.219839E-03
0.499750E+01	0.499755E+01	0.995107E-03
0.500000E+01	0.500009E+01	0.183142E-02

Tab.60: Ergebnis aus Arsho; LZ0=6; $pK_S=7$; $Dx=0.05$.

VE	XW	ABW%
0.492500E+01	0.492510E+01	0.199285E-02
0.492750E+01	0.492792E+01	0.338433E-02
0.493250E+01	0.493273E+01	0.474437E-02
0.493625E+01	0.493655E+01	0.603031E-02
0.494000E+01	0.494034E+01	0.693790E-02
0.494375E+01	0.494412E+01	0.744798E-02
0.494750E+01	0.494788E+01	0.768863E-02
0.495125E+01	0.495162E+01	0.746082E-02
0.495500E+01	0.495534E+01	0.682816E-02
0.495875E+01	0.495904E+01	0.585137E-02
0.496250E+01	0.496237E+01	-0.267437E-02
0.496625E+01	0.496606E+01	-0.389850E-02
0.497000E+01	0.496976E+01	-0.486582E-02
0.497375E+01	0.497348E+01	-0.547840E-02
0.497750E+01	0.497722E+01	-0.566487E-02
0.498125E+01	0.498098E+01	-0.539094E-02
0.498500E+01	0.498477E+01	-0.465426E-02
0.498875E+01	0.498858E+01	-0.348811E-02
0.499250E+01	0.499240E+01	-0.194375E-02
0.499625E+01	0.499625E+01	-0.922770E-04
0.500000E+01	0.500010E+01	0.195961E-02

Tab.61: Ergebnis aus Arsho; LZ0=6; $pK_S=7$; $Dx=0.075$.

VE	XW	ABW%
0.490000E+01	0.490011E+01	0.231945E-02
0.490500E+01	0.490528E+01	0.561316E-02
0.491000E+01	0.491043E+01	0.878046E-02
0.491500E+01	0.491557E+01	0.115338E-01
0.492000E+01	0.492067E+01	0.136389E-01
0.492500E+01	0.492574E+01	0.149539E-01
0.493000E+01	0.493075E+01	0.152690E-01
0.493500E+01	0.493572E+01	0.146658E-01
0.494000E+01	0.494065E+01	0.131353E-01
0.494500E+01	0.494554E+01	0.109515E-01
0.495000E+01	0.494979E+01	-0.424607E-02
0.495500E+01	0.495465E+01	-0.708719E-02
0.496000E+01	0.495953E+01	-0.940554E-02
0.496500E+01	0.496445E+01	-0.110013E-01
0.497000E+01	0.496942E+01	-0.117223E-01
0.497500E+01	0.497443E+01	-0.114910E-01
0.498000E+01	0.497949E+01	-0.102940E-01
0.498500E+01	0.498459E+01	-0.819287E-02
0.499000E+01	0.498974E+01	-0.528907E-02
0.499500E+01	0.499491E+01	-0.173438E-02
0.500000E+01	0.500011E+01	0.225473E-02

Tab.62: Ergebnis aus Arsho; LZ0=6, $pK_S=7$; $Dx=0.1$.

VE	XW	ABW%
0.485000E+01	0.485017E+01	0.351382E-02
0.485750E+01	0.485817E+01	0.137264E-01
0.486500E+01	0.48613E+01	0.232929E-01
0.487250E+01	0.487402E+01	0.312839E-01
0.488000E+01	0.488181E+01	0.371050E-01
0.488750E+01	0.488948E+01	0.404188E-01
0.489500E+01	0.489701E+01	0.410769E-01
0.490250E+01	0.490442E+01	0.390988E-01
0.491000E+01	0.491170E+01	0.346862E-01
0.491750E+01	0.491889E+01	0.282310E-01
0.492500E+01	0.492461E+01	-0.786200E-02
0.493250E+01	0.493172E+01	-0.159051E-01
0.494000E+01	0.493888E+01	-0.226146E-01
0.494750E+01	0.494614E+01	-0.275451E-01
0.495500E+01	0.495350E+01	-0.302819E-01
0.496250E+01	0.496098E+01	-0.305570E-01
0.497000E+01	0.496859E+01	-0.282886E-01
0.497750E+01	0.497633E+01	-0.234997E-01
0.498500E+01	0.498418E+01	-0.163595E-01
0.499250E+01	0.499214E+01	-0.721453E-02
0.500000E+01	0.500017E+01	0.331547E-02

Tab.63: Ergebnis aus Arsho; LZ0=6; $pK_S=7$; $Dx=0.15$.

VE	XW	ABW%
0.470000E+01	0.469347E+01	-0.138860E+00
0.471000E+01	0.470758E+01	-0.157358E+00
0.472000E+01	0.472228E+01	-0.163233E+00
0.473000E+01	0.473763E+01	-0.155331E+00
0.476000E+01	0.475372E+01	-0.131944E+00
0.477000E+01	0.477062E+01	-0.918192E-01
0.479000E+01	0.478814E+01	-0.388931E-01
0.480000E+01	0.480673E+01	0.360539E-01
0.482000E+01	0.482494E+01	0.102359E+00
0.483000E+01	0.484260E+01	0.157237E+00
0.485000E+01	0.485956E+01	0.197022E+00
0.486000E+01	0.487579E+01	0.221788E+00
0.488000E+01	0.489130E+01	0.231521E+00
0.489000E+01	0.490612E+01	0.227114E+00
0.491000E+01	0.492035E+01	0.210721E+00
0.492000E+01	0.493402E+01	0.183061E+00
0.494000E+01	0.494726E+01	0.146949E+00
0.495000E+01	0.496021E+01	0.105195E+00
0.497000E+01	0.496682E+01	-0.639043E-01
0.498000E+01	0.498018E+01	-0.967251E-01
0.500000E+01	0.499389E+01	-0.122201E+00

Tab.64: Ergebnis aus arsho; LZ0=6; $pK_S=7$; $Dx=0.3$.

VE	XW	ABW%
0.480000E+01	0.480002E+01	0.374630E-03
0.481000E+01	0.481290E+01	0.601911E-01
0.482000E+01	0.482481E+01	0.998742E-01
0.483000E+01	0.483641E+01	0.132675E+00
0.484000E+01	0.484776E+01	0.160416E+00
0.485000E+01	0.485887E+01	0.182909E+00
0.486000E+01	0.486970E+01	0.199629E+00
0.487000E+01	0.488021E+01	0.209713E+00
0.488000E+01	0.489038E+01	0.212691E+00
0.489000E+01	0.490018E+01	0.208177E+00
0.490000E+01	0.490848E+01	0.173141E+00
0.491000E+01	0.491755E+01	0.153826E+00
0.492000E+01	0.492645E+01	0.131001E+00
0.493000E+01	0.493523E+01	0.106113E+00
0.494000E+01	0.494398E+01	0.806439E-01
0.495000E+01	0.495275E+01	0.555989E-01
0.496000E+01	0.496160E+01	0.323058E-01
0.497000E+01	0.497060E+01	0.120345E-01
0.498000E+01	0.497982E+01	-0.366680E-02
0.499000E+01	0.498939E+01	-0.122034E-01
0.500000E+01	0.500002E+01	0.365061E-03

Tab.65: Ergebnis aus arsho; $pK_S=3$; Daten mit simuliertem Elektrodenfehler.

VE	XW	ABW%
0.480000E+01	0.480005E+01	0.947155E-03
0.481000E+01	0.481301E+01	0.624921E-01
0.482000E+01	0.482496E+01	0.102882E+00
0.483000E+01	0.483653E+01	0.135125E+00
0.484000E+01	0.484779E+01	0.161036E+00
0.485000E+01	0.485877E+01	0.180723E+00
0.486000E+01	0.486942E+01	0.193751E+00
0.487000E+01	0.487972E+01	0.199607E+00
0.488000E+01	0.488966E+01	0.198007E+00
0.489000E+01	0.489925E+01	0.189102E+00
0.490000E+01	0.490677E+01	0.138107E+00
0.491000E+01	0.491575E+01	0.117111E+00
0.492000E+01	0.492462E+01	0.939056E-01
0.493000E+01	0.493344E+01	0.698446E-01
0.494000E+01	0.494229E+01	0.463068E-01
0.495000E+01	0.495120E+01	0.241848E-01
0.496000E+01	0.496025E+01	0.504400E-02
0.497000E+01	0.496949E+01	-0.102362E-01
0.498000E+01	0.497900E+01	-0.200563E-01
0.499000E+01	0.498892E+01	-0.215566E-01
0.500000E+01	0.500005E+01	0.919780E-03

Tab.66: Ergebnis aus Arsho; $pK_S=4$; Daten mit simuliertem Elektrodenfehler.

VE	XW	ABW%
0.480000E+01	0.480011E+01	0.230757E-02
0.481000E+01	0.481274E+01	0.569853E-01
0.482000E+01	0.482457E+01	0.947259E-01
0.483000E+01	0.483599E+01	0.124065E+00
0.484000E+01	0.484711E+01	0.146838E+00
0.485000E+01	0.485792E+01	0.163255E+00
0.486000E+01	0.486841E+01	0.173051E+00
0.487000E+01	0.487857E+01	0.175925E+00
0.488000E+01	0.488838E+01	0.171820E+00
0.489000E+01	0.489788E+01	0.161103E+00
0.490000E+01	0.490512E+01	0.104547E+00
0.491000E+01	0.491412E+01	0.839836E-01
0.492000E+01	0.492305E+01	0.620863E-01
0.493000E+01	0.493198E+01	0.401730E-01
0.494000E+01	0.494096E+01	0.194746E-01
0.495000E+01	0.495005E+01	0.108545E-02
0.496000E+01	0.495930E+01	-0.142063E-01
0.497000E+01	0.496877E+01	-0.247226E-01
0.498000E+01	0.497853E+01	-0.294770E-01
0.499000E+01	0.498874E+01	-0.252304E-01
0.500000E+01	0.500011E+01	0.223877E-02

Tab.67: Ergebnis aus Arsho; $pK_S=5$; Daten mit simuliertem Elektrodenfehler.

VE	XW	ABW%
0.480000E+01	0.480301E+01	0.112515E+03
0.481000E+01	0.480987E+01	-0.263706E+02
0.482000E+01	0.481991E+01	-0.187032E+02
0.483000E+01	0.483309E+01	0.758970E+04
0.484000E+01	0.484312E+01	0.253062E+02
0.485000E+01	0.485325E+01	0.512349E+02
0.486000E+01	0.486337E+01	0.765956E+02
0.487000E+01	0.487349E+01	0.100753E+01
0.488000E+01	0.488365E+01	0.122997E+01
0.489000E+01	0.489379E+01	0.142970E+01
0.490000E+01	0.490379E+01	0.160423E+01
0.491000E+01	0.491366E+01	0.134559E+01
0.492000E+01	0.492373E+01	0.142657E+01
0.493000E+01	0.493373E+01	0.147841E+01
0.494000E+01	0.494374E+01	0.149303E+01
0.495000E+01	0.495372E+01	0.146132E+01
0.496000E+01	0.496368E+01	0.137040E+01
0.497000E+01	0.497363E+01	0.120467E+01
0.498000E+01	0.498347E+01	0.946324E+02
0.499000E+01	0.499329E+01	0.574126E+02
0.500000E+01	0.500309E+01	0.986387E+04

Tab.68: Ergebnis aus Arsh1; LZ0=6; Dx=0.2; $pK_S=4$.

VE	XW	ABW%
0.480000E+01	0.480305E+01	0.112220E+02
0.481000E+01	0.480992E+01	-0.167365E+02
0.482000E+01	0.481993E+01	-0.137434E+02
0.483000E+01	0.483302E+01	0.440638E+03
0.484000E+01	0.484314E+01	0.291254E+02
0.485000E+01	0.485327E+01	0.559104E+02
0.486000E+01	0.486343E+01	0.823304E+02
0.487000E+01	0.487352E+01	0.107602E+01
0.488000E+01	0.488364E+01	0.130882E+01
0.489000E+01	0.489374E+01	0.151754E+01
0.490000E+01	0.490383E+01	0.169924E+01
0.491000E+01	0.491379E+01	0.142138E+01
0.492000E+01	0.492374E+01	0.150351E+01
0.493000E+01	0.493377E+01	0.155400E+01
0.494000E+01	0.494377E+01	0.156388E+01
0.495000E+01	0.495375E+01	0.152321E+01
0.496000E+01	0.496373E+01	0.141766E+01
0.497000E+01	0.497361E+01	0.122948E+01
0.498000E+01	0.498347E+01	0.941761E+02
0.499000E+01	0.499327E+01	0.542678E+02
0.500000E+01	0.500309E+01	0.101717E+02

Tab.69: Ergebnis aus Arsh1; LZ0=6; $pK_S=6$.

VE	XW	ABW%
0.480000E+01	0.480159E+01	0.331059E-01
0.481000E+01	0.481137E+01	0.285342E-01
0.482000E+01	0.482122E+01	0.252994E-01
0.483000E+01	0.483113E+01	0.233665E-01
0.484000E+01	0.484109E+01	0.225582E-01
0.485000E+01	0.485113E+01	0.226253E-01
0.486000E+01	0.486113E+01	0.232990E-01
0.487000E+01	0.487119E+01	0.243388E-01
0.488000E+01	0.488125E+01	0.255667E-01
0.489000E+01	0.489131E+01	0.268321E-01
0.490000E+01	0.490137E+01	0.280269E-01
0.491000E+01	0.491116E+01	0.236547E-01
0.492000E+01	0.492123E+01	0.243842E-01
0.493000E+01	0.493123E+01	0.250050E-01
0.494000E+01	0.494126E+01	0.255170E-01
0.495000E+01	0.495128E+01	0.259583E-01
0.496000E+01	0.496131E+01	0.264197E-01
0.497000E+01	0.497134E+01	0.270588E-01
0.498000E+01	0.498140E+01	0.280996E-01
0.499000E+01	0.499149E+01	0.298072E-01
0.500000E+01	0.500155E+01	0.310903E-01

Tab.70: Ergebnis aus Arsh1; LZ0=6, $pK_S=8$.

VE	XW	ABW%
0.480000E+01	0.479990E+01	-0.962625E-03
0.481000E+01	0.481109E+01	0.225681E-01
0.482000E+01	0.481897E+01	-0.213869E-01
0.483000E+01	0.482662E+01	-0.823942E-01
0.484000E+01	0.483622E+01	-0.780594E-01
0.485000E+01	0.485634E+01	0.130821E+00
0.486000E+01	0.486211E+01	0.434943E-01
0.487000E+01	0.487252E+01	0.518191E-01
0.488000E+01	0.488592E+01	0.121386E+00
0.489000E+01	0.489181E+01	0.369255E-01
0.490000E+01	0.489520E+01	-0.978695E-01
0.491000E+01	0.491334E+01	0.679508E-01
0.492000E+01	0.491956E+01	-0.900200E-02
0.493000E+01	0.492944E+01	-0.113076E-01
0.494000E+01	0.493949E+01	-0.103339E-01
0.495000E+01	0.495488E+01	0.985287E-01
0.496000E+01	0.495906E+01	-0.391576E-01
0.497000E+01	0.497334E+01	0.671163E-01
0.498000E+01	0.497716E+01	-0.570180E-01
0.499000E+01	0.498901E+01	-0.199378E-01
0.500000E+01	0.499998E+01	-0.419896E-03

Tab.71: Ergebnis aus Arsh1; LZ0=6; $pK_S=4$; Daten mit Zufallsfehlern belegt.

VE	XW	ABW%
0.480000E+01	0.479950E+01	-0.103642E-01
0.481000E+01	0.481121E+01	0.250621E-01
0.482000E+01	0.481398E+01	-0.211878E-01
0.483000E+01	0.482621E+01	-0.785506E-01
0.484000E+01	0.483631E+01	-0.762063E-01
0.485000E+01	0.485638E+01	0.131619E+00
0.486000E+01	0.486213E+01	0.438485E-01
0.487000E+01	0.487269E+01	0.533686E-01
0.488000E+01	0.488599E+01	0.122711E+00
0.489000E+01	0.489186E+01	0.380555E-01
0.490000E+01	0.489521E+01	-0.977551E-01
0.491000E+01	0.491338E+01	0.688911E-01
0.492000E+01	0.491962E+01	-0.780079E-02
0.493000E+01	0.492955E+01	-0.101597E-01
0.494000E+01	0.493959E+01	-0.824788E-02
0.495000E+01	0.495481E+01	0.971001E-01
0.496000E+01	0.495908E+01	-0.386814E-01
0.497000E+01	0.497338E+01	0.680634E-01
0.498000E+01	0.497723E+01	-0.555863E-01
0.499000E+01	0.498893E+01	-0.215077E-01
0.500000E+01	0.499980E+01	-0.406781E-02

Tab.72: Ergebnis aus Arsh1; LZ0=6; $pK_S=6$; Daten mit Zufallsfehlern belegt.

VE	XW	ABW%
0.480000E+01	0.479404E+01	-0.124237E+00
0.481000E+01	0.481713E+01	0.148264E+00
0.482000E+01	0.481348E+01	-0.135358E+00
0.483000E+01	0.483550E+01	0.103218E-01
0.484000E+01	0.483811E+01	-0.391392E-01
0.485000E+01	0.486332E+01	0.212784E+00
0.486000E+01	0.486317E+01	0.652010E-01
0.487000E+01	0.487665E+01	0.136563E+00
0.488000E+01	0.488895E+01	0.183429E+00
0.489000E+01	0.489356E+01	0.728911E-01
0.490000E+01	0.489215E+01	-0.161223E+00
0.491000E+01	0.491454E+01	0.924523E-01
0.492000E+01	0.492526E+01	0.526889E-02
0.493000E+01	0.493561E+01	0.124303E-01
0.494000E+01	0.494149E+01	0.302323E-01
0.495000E+01	0.495276E+01	0.558250E-01
0.496000E+01	0.495545E+01	-0.917528E-01
0.497000E+01	0.497638E+01	0.128357E+00
0.498000E+01	0.497548E+01	-0.707439E-01
0.499000E+01	0.498379E+01	-0.124453E+00
0.500000E+01	0.499532E+01	-0.935181E-01

Tab.73: Ergebnis aus Arsh1; LZ0=6; $pK_S=8$; Daten mit Zufallsfehlern belegt.

VE	XW	ABW%
0.480000E+01	0.481903E+01	0.396379E+00
0.481000E+01	0.482852E+01	0.384970E+00
0.482000E+01	0.483806E+01	0.374668E+00
0.483000E+01	0.484766E+01	0.365674E+00
0.484000E+01	0.485732E+01	0.357883E+00
0.485000E+01	0.486705E+01	0.351584E+00
0.486000E+01	0.487685E+01	0.346763E+00
0.487000E+01	0.488673E+01	0.343453E+00
0.488000E+01	0.489667E+01	0.341664E+00
0.489000E+01	0.490669E+01	0.341387E+00
0.490000E+01	0.491679E+01	0.342590E+00
0.491000E+01	0.492695E+01	0.345219E+00
0.492000E+01	0.493718E+01	0.349199E+00
0.493000E+01	0.494613E+01	0.327133E+00
0.494000E+01	0.495647E+01	0.333376E+00
0.495000E+01	0.496672E+01	0.337816E+00
0.496000E+01	0.497714E+01	0.345550E+00
0.497000E+01	0.498783E+01	0.358183E+00
0.498000E+01	0.499832E+01	0.367879E+00
0.499000E+01	0.500906E+01	0.381956E+00
0.500000E+01	0.501852E+01	0.370413E+00

Tab.74: Ergebnis aus Arsh1; LZ0=9; $pK_S=9$.

VE	XW	ABW%
0.481000E+01	0.481106E+01	0.220851E-01
0.482000E+01	0.482175E+01	0.363857E-01
0.483000E+01	0.483218E+01	0.462878E-01
0.484000E+01	0.484247E+01	0.510818E-01
0.485000E+01	0.485259E+01	0.534667E-01
0.486000E+01	0.486248E+01	0.510067E-01
0.487000E+01	0.487205E+01	0.420962E-01
0.488000E+01	0.488127E+01	0.260348E-01
0.489000E+01	0.489017E+01	0.355939E-02
0.490000E+01	0.489896E+01	-0.212843E-01
0.491000E+01	0.490782E+01	-0.443631E-01
0.492000E+01	0.491698E+01	-0.613619E-01
0.493000E+01	0.492629E+01	-0.771204E-01
0.494000E+01	0.493583E+01	-0.844163E-01
0.495000E+01	0.494582E+01	-0.844615E-01
0.496000E+01	0.495640E+01	-0.797969E-01
0.497000E+01	0.496654E+01	-0.695484E-01
0.498000E+01	0.497733E+01	-0.541712E-01
0.499000E+01	0.498834E+01	-0.333418E-01
0.500000E+01	0.499999E+01	-0.160058E-03
0.501000E+01	0.501101E+01	0.201878E-01

Tab.75: Ergebnis aus Arsh4; LZ0=6; $pK_S=3$.

VE	XW	ABW%
0.481000E+01	0.480863E+01	-0.283864E-01
0.482000E+01	0.481923E+01	-0.160364E-01
0.483000E+01	0.482975E+01	-0.516028E-02
0.484000E+01	0.484016E+01	0.322810E-02
0.485000E+01	0.485038E+01	0.792823E-02
0.486000E+01	0.486032E+01	0.668167E-02
0.487000E+01	0.487004E+01	0.794273E-03
0.488000E+01	0.487949E+01	-0.104154E-01
0.489000E+01	0.488869E+01	-0.268320E-01
0.490000E+01	0.489777E+01	-0.455066E-01
0.491000E+01	0.490691E+01	-0.628350E-01
0.492000E+01	0.491612E+01	-0.789592E-01
0.493000E+01	0.492553E+01	-0.906316E-01
0.494000E+01	0.493518E+01	-0.976015E-01
0.495000E+01	0.494507E+01	-0.996885E-01
0.496000E+01	0.495517E+01	-0.973454E-01
0.497000E+01	0.496548E+01	-0.909896E-01
0.498000E+01	0.497594E+01	-0.815449E-01
0.499000E+01	0.498647E+01	-0.707827E-01
0.500000E+01	0.499702E+01	-0.595704E-01
0.501000E+01	0.500859E+01	-0.281054E-01

Tab.76: Ergebnis aus Arsh4; LZ0=6; $pK_S=8$.

VE	XW	ABW%
0.480000E+01	0.480002E+01	0.450545E-03
0.481000E+01	0.481155E+01	0.321370E-01
0.482000E+01	0.482241E+01	0.500250E-01
0.483000E+01	0.483300E+01	0.622060E-01
0.484000E+01	0.484338E+01	0.699257E-01
0.485000E+01	0.485420E+01	0.866428E-01
0.486000E+01	0.4864250E+01	0.515374E-01
0.487000E+01	0.487595E+01	0.122201E+00
0.488000E+01	0.488595E+01	0.121957E+00
0.489000E+01	0.490273E+01	0.128274E+01
0.490000E+01	0.491144E+01	0.233380E+00
0.491000E+01	0.493538E+01	0.516980E+00
0.492000E+01	0.493983E+01	0.403148E+00
0.493000E+01	0.492300E+01	-0.141962E+00
0.494000E+01	0.493530E+01	-0.951714E-01
0.495000E+01	0.491732E+01	-0.660260E+00
0.496000E+01	0.495785E+01	-0.433833E-01
0.497000E+01	0.497145E+01	0.292536E-01
0.498000E+01	0.498146E+01	0.292943E-01
0.499000E+01	0.498802E+01	-0.396463E-01
0.500000E+01	0.500002E+01	0.440719E-03

Tab.77: Ergebnis aus Arsh5; LZ0=6; $pK_S=3$; ohne Kopp-
lungsbedingung und ohne Verzerrungsfunktion.

VE	XW	ABW%
0.480000E+01	0.480028E+01	0.578804E-02
0.481000E+01	0.481536E+01	0.111344E+00
0.482000E+01	0.482921E+01	0.191016E+00
0.483000E+01	0.484276E+01	0.264087E+00
0.484000E+01	0.485607E+01	0.331948E+00
0.485000E+01	0.486899E+01	0.391630E+00
0.486000E+01	0.488127E+01	0.437660E+00
0.487000E+01	0.489257E+01	0.463538E+00
0.488000E+01	0.490270E+01	0.465177E+00
0.489000E+01	0.491166E+01	0.442903E+00
0.490000E+01	0.491966E+01	0.401217E+00
0.491000E+01	0.492245E+01	0.253591E+00
0.492000E+01	0.493023E+01	0.207914E+00
0.493000E+01	0.493812E+01	0.164647E+00
0.494000E+01	0.494624E+01	0.126400E+00
0.495000E+01	0.495466E+01	0.941842E-01
0.496000E+01	0.496337E+01	0.679041E-01
0.497000E+01	0.497233E+01	0.468742E-01
0.498000E+01	0.498149E+01	0.299162E-01
0.499000E+01	0.499078E+01	0.155641E-01
0.500000E+01	0.500027E+01	0.535458E-02

Tab.78: Ergebnis aus Arsh5; $pK_S=4$; $C_R=0.5$; mit Kopp-
lungsbedingung und ohne Verzerrungsfunktion.

VE	XW	ABW%
0.480000E+01	0.479999E+01	-0.181671E-03
0.481000E+01	0.481204E+01	0.425130E-01
0.482000E+01	0.482388E+01	0.805659E-01
0.483000E+01	0.483587E+01	0.121458E+00
0.484000E+01	0.484782E+01	0.161512E+00
0.485000E+01	0.485970E+01	0.200069E+00
0.486000E+01	0.487059E+01	0.217990E+00
0.487000E+01	0.487925E+01	0.189964E+00
0.488000E+01	0.488418E+01	0.855604E-01
0.489000E+01	0.488669E+01	-0.677286E-01
0.490000E+01	0.488869E+01	-0.230755E+00
0.491000E+01	0.490936E+01	-0.130865E-01
0.492000E+01	0.491232E+01	-0.156150E+00
0.493000E+01	0.491829E+01	-0.237450E+00
0.494000E+01	0.492740E+01	-0.255019E+00
0.495000E+01	0.493896E+01	-0.223001E+00
0.496000E+01	0.495096E+01	-0.182215E+00
0.497000E+01	0.496328E+01	-0.135141E+00
0.498000E+01	0.497550E+01	-0.903966E-01
0.499000E+01	0.498762E+01	-0.477693E-01
0.500000E+01	0.499999E+01	-0.174717E-03

Tab.79: Ergebnis aus Arsh5; $pK_S=3$; $C_R=0.5$; mit Kopp-
lungsbedingung und mit Verzerrungsfunktion.

VE	XW	ABW%
0.480000E+01	0.480000E+01	0.315291E+07
0.481000E+01	0.480284E+01	-0.148942E+00
0.482000E+01	0.480915E+01	-0.225111E+00
0.483000E+01	0.481703E+01	-0.268569E+00
0.484000E+01	0.482602E+01	-0.288912E+00
0.485000E+01	0.483604E+01	-0.287905E+00
0.486000E+01	0.484717E+01	-0.263909E+00
0.487000E+01	0.485959E+01	-0.213819E+00
0.488000E+01	0.487336E+01	-0.136013E+00
0.489000E+01	0.488825E+01	-0.358072E+01
0.490000E+01	0.490347E+01	0.708785E+01
0.491000E+01	0.491809E+01	0.164866E+00
0.492000E+01	0.493158E+01	0.235385E+00
0.493000E+01	0.494386E+01	0.281172E+00
0.494000E+01	0.495507E+01	0.305099E+00
0.495000E+01	0.496536E+01	0.310359E+00
0.496000E+01	0.497483E+01	0.298940E+00
0.497000E+01	0.498346E+01	0.270911E+00
0.498000E+01	0.499112E+01	0.223240E+00
0.499000E+01	0.499727E+01	0.145692E+00
0.500000E+01	0.500000E+01	0.325963E+07

Tab.82: Ergebnis aus Potenzfunktion; LZ0=6; $pK_S=3$.

VE	XW	ABW%
0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00
0.482000E+01	0.480523E+01	-0.306380E+00
0.483000E+01	0.481152E+01	-0.382637E+00
0.484000E+01	0.481930E+01	-0.427590E+00
0.485000E+01	0.482848E+01	-0.443684E+00
0.486000E+01	0.483925E+01	-0.427038E+00
0.487000E+01	0.485210E+01	-0.367574E+00
0.488000E+01	0.486782E+01	-0.249521E+00
0.489000E+01	0.488681E+01	-0.653243E+01
0.490000E+01	0.490703E+01	0.143422E+00
0.491000E+01	0.492510E+01	0.307511E+00
0.492000E+01	0.494013E+01	0.409074E+00
0.493000E+01	0.495276E+01	0.461730E+00
0.494000E+01	0.496368E+01	0.479274E+00
0.495000E+01	0.497327E+01	0.470171E+00
0.496000E+01	0.498174E+01	0.438407E+00
0.497000E+01	0.498909E+01	0.384127E+00
0.498000E+01	0.499508E+01	0.302824E+00
0.499000E+01	0.499906E+01	0.181542E+00
0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00

Tab.83: Ergebnis aus Potenzfunktion; LZ0=6; $pK_S=5$.

Literaturverzeichnis

- 1] Ebel, S. und S.Kalb : Z.anal.Chem. 260, 345 (1971)
- 2] Kraft, G. und J.Fischer : Indikation von Titrationen; Berlin, Walter de Gruyter
1972
- 3] Kalb, S. : Dissertation, Marburg 1974
- 4] Gran, G. : Analyst. 77, 661 (1952)
- 5] Krömmelbein, R.: Dissertation, Marburg 1973
- 6] Waldmeier, K. und W.Rellstab : Z.anal.Chem. 264, 337 (1973)
- 7] Christiansen, C.: Dissertation, Marburg 1974
- 8] Ebel, S. und W.Parzefall : Experimentelle Einführung in die Potentiometrie,
Weinheim, Verlag Chemie 1975
- 9] Surmann, P.: Diplomarbeit, Marburg 1974
- 10] Parzefall, W.: Dissertation, Marburg 1975
- 11] Ebel, S.: Z.anal.Chem. 245, 353 (1969)
- 12] Ebel, S.: Archiv d. Pharmazie 302, 856 (1969)
- 13] Zurmühl, R.: Praktische Mathematik; Berlin, Göttingen, Heidelberg,
Springer Verlag 1963
- 14] Baule, B.: Die Mathematik des Naturforschers und Ingenieurs;
Leipzig, S.Hirzel 1970
- 15] Späth, H.: Spline-Algorithmen; München, Wien, Oldenbourg Verlag 1973
- 16] Preuss, H.: Quantentheoretische Chemie; Mannheim, Hochschultaschen-
bücher 1965
- 17] Barrow, G.M.: Physikalische Chemie; Braunschweig, Bohmann Vieweg 1970
- 18] Fleming, I. und D.H.Williams : Spektroskopische Methoden in der organischen
Chemie; Stuttgart, Thieme Verlag 1971
- 19] Ernst, R.R. und W.A.Anderson : Rev.Sci.Instr. 37, 93 (1966)

- 20] Ludwig, B.M. und J.Voigtländer : Z.Naturforsch., Teil A, 25a, 6867 (1970)
- 21] Ebel, S. und J.Hocke : Unveröffentlichte Ergebnisse
- 22] Ashley, J.W. und C.N.Reilley : Anal.Chem. 37, 6, 626 (1965)
- 23] Wilkinson, J.H. : Rundungsfehler; Berlin, Heidelberg, New York,
Springer Verlag 1969
- 24] Späth, H.: Algorithmen für multivariable Ausgleichsrechnung;
München, Wien, Oldenbourg Verlag 1974
- 25] Ludiwg, R.: Methoden der Fehler- und Ausgleichsrechnung; Braunschweig,
Vieweg 1969
- 26] Kolthoff, I.M. und N.H.Furman : Potentiometric Titrations;
New York, Wiley 1949
- 27] Hahn, F.L. und G.Weiler : Z.anal.Chem. 69, 417 (1926)
- 28] Hahn, F.L.: Z. anal.Chem. 163, 169 (1958)
- 29] Hahn, F.L.: pH und potentiometrische Titrierungen; Frankfurt,
Akademische Verlagsgesellschaft 1964
- 30] Fortuin, J.M.H.: Anal.Chim.Acta 24, 175 (1961)
- 31] Hahn, F.L., M.Frommer und R.Schulze : Z.physik.Chem. 133, 390 (1928)
- 32] Keller, H.J. und W.Richter : Metrohm Bulletin 2, 174 (1971)
- 33] Kobler, H. und W.Richter : Metrohm Privatmitteilung
- 34] Waldmeier, K. und W.Rellstab : Z.anal.Chem. 264, 337 (1973)
- 35] Roller, P.S.: J.Am.Chem.Soc. 50, 1 (1928)
- 36] Wolf, S.: Z.anal.Chem. 250, 13 (1970)
- 37] Ebel, S. und R.Krömmelbein : Z.anal.Chem. 256, 31 (1971)
- 38] Karlsberg, B.: Electroanalytical a. Interfacial Electrochem. 49, 1 (1974)
- 39] Ingman, F. und E.S.Still: Talanta 13, 1431 (1966)
- 40] Smirnow, W.I.: Lehrgang der höheren Mathematik; Berlin, VEB Deutscher
Verlag d. Wissenschaften 1966

- 41] Sauer, R. und I.Szabó: Mathematische Hilfsmittel des Ingenieurs;
Berlin, Heidelberg, New York, Springer 1967
- 42] Willers, F.A.: Methoden d. praktischen Analysis; Berlin, Walter de Gruyter
1957
- 43] Wilkinson, J.H. und C.Reinsch : Lineare Algebra; Berlin, Heidelberg,
New York, Springer 1971
- 44] Petrakis, L.: J.Chem.Educ. 44, 432 (1967)
- 45] Seshadri, K.S. und R.N.Jones : Spektrochim.Acta 19, 1013 (1963)
- 46] Zurmühl, R.: Matrizen; Berlin, Göttingen, Heidelberg, Springer 1964 .

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren:

Aurich, Bäßler, Bernd, Böhme, Bock, Dimroth, Ebel, Fischer, Försterling,
Follmann, Haake, Hartke, Hoffmann, Kating, Kindl, Kirmse, Kuhn, List,
Luck, Madelung, Nöth, Nultsch, Otto, Perst, Reichardt, Ruland, Schäfer,
Schiff, Schmidt, Schmitz, Schneider, Schweig, Seitz, Senger, Siess, Stuke,
Unterhalt, Walcher, Willuhn.

Lebenslauf

- 26.5.1947 Geboren in Vechta, Kreis Vechta, als 3. Kind des
Lehrers Franz Surmann und seiner Ehefrau geb. von Heesen
- 1951 Tod meines Vaters
- 1954-58 Besuch der Grundschule in Vechta
- 1958-66 Besuch des altsprachlichen Zweiges des Gymnasium
Antonianum Vechta
- Sept. 1966 Reifeprüfung
- Okt. 1966-68 Praktikantenzeit in der Löwenapotheke zu Sarstedt
- Sept. 1968 Pharmazeutische Vorprüfung in Hildesheim
- Okt. 1968-71 Studium der Pharmazie an der Philipps-Universität Marburg
- Okt. 1971 Pharmazeutisches Staatsexamen
- 22.10.1971 Vermählung mit der Apothekerin Ursula Schroeder
- 1970-72 Studentischer Tutor an der Philipps-Universität Marburg
- Febr. 1972-73 Wissenschaftliche Hilfskraft an der Philipps-Universität
Marburg
- Okt. 1971-74 Studium der Chemie an der Philipps-Universität Marburg
- Juli 1973 Diplomchemiker-Hauptprüfung
- seit Okt. 1973 Wissenschaftlicher Angestellter an der Philipps-Universität
Marburg
- April 1974 Fertigstellung der Chemie-Diplomarbeit
- seit Mai 1974 Arbeit an einer Dissertation unter Leitung von Herrn
Prof. Dr. Siegfried Ebel
- 29.9.1975 Geburt unseres Sohnes Jan Clemens .

